

ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Т.В. Сухарева

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
г. Харьков, Украина, nsc@kipt.kharkov.ua*

Вивчений вплив світлового опромінювання [$E_{\text{excit}} = 3.4$ eВ, $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20}$ фотон*см⁻²] на спектри люмінесценції високотемпературного надпровідника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [кисневий параметр $(7 - \delta) = 6.1, 6.41, 6.9$]. Знайдено наявність суворо наведеної кореляції поміж структурними змінами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ під впливом світлової дії або допування його кристалічної ґратки іонами кисню та параметрами спектрів (спектральне положення E_{lum} , ширина $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ та інтенсивність I_{lum} смуг люмінесценції).

Изучено влияние светового облучения [$E_{\text{excit}} = 3.4$ эВ, $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20}$ фотон*см⁻²] на спектры люминесценции высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [кислородный параметр $(7 - \delta) = 6.1, 6.41, 6.9$]. Обнаружено наличие явно выраженной корреляции между структурными изменениями $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, вызванных воздействием светового облучения или допированием его кристаллической решетки ионами кислорода, и параметрами спектров (спектральное положение E_{lum} , ширина $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ и интенсивность I_{lum} полос люминесценции).

The influence of a light irradiation on luminescence spectra of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with oxygen index $(7 - \delta) = 6.1, 6.41, \text{ and } 6.9$ was investigated [$E_{\text{excit}} = 3.4$ eV, $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20}$ photon*cm⁻²]. The obviously expressed correlation between structural changes $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, under the influence of a light irradiation or doping of its crystal lattice by ions of oxygen, and parameters of luminescence spectra (position E_{lum} , width $\Delta\lambda_{\text{lum}}$ and intensity I_{lum} of spectral bands) was determined.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно в радиационной физике твердого тела рассматривают эволюцию структуры и свойств кристаллов при воздействии на них частиц с энергией $E \geq 1$ эВ...МэВ. Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости металлооксидных соединений привело к существенному понижению диапазона энергий частиц, приводящих к появлению радиационных повреждений твердых тел. Речь идет об эффектах, связанных со световым облучением высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

В настоящее время достаточно надежно установлено, что характерной особенностью спектров люминесценции 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, расположенных в спектральных диапазонах $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ эВ и $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ эВ [1]. Можно полагать [1 – 3], что полоса с $E_{\text{lum}} \sim 2.4$ эВ играет в люминесцентной спектроскопии ВТСП роль оптического зонда для электронных процессов в плоскости переноса заряда CuO_2 ; полоса же с $E_{\text{lum}} \sim 2.8$ эВ – если для определенности говорить о ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ – роль оптического зонда для электронных процессов, протекающих в “резервуарах заряда” – цепочечных плоскостях $\text{CuO}_{1-\delta}$. Иными словами, есть все основания полагать, что эти две полосы принадлежат двум различным электронно-структурным подсистемам.

Целью настоящей работы является исследование взаимного перераспределения интенсивности полос люминесценции и изменения спектрального положения полос в результате облучения монокристаллов ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ световыми квантами с энергией $E_{\text{excit}} = 3.4$ эВ до максимальной дозы $(\Phi t)_{\text{max}} \sim 1.5 \cdot 10^{20}$ фотон*см⁻². Насколько нам известно, ранее подобные исследования не проводились.

Выбор ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (кристаллическая решетка этого соединения представлена на рис. 1) в качестве объекта исследования связан с тем обстоятельством, что в этом металлооксидном соединении содержание так называемого слабосвязанного кислорода в позициях O4 и O5 (т.е. в плоскостях $\text{CuO}_{1-\delta}$ – “резервуарах заряда”) может изменяться в максимально возможных пределах: от значения кислородного параметра $(7 - \delta) \sim 7$ (орторомбическая O-I-структура, металлическая фаза, сверхпроводник с $T_c \sim 90$ К, почти все кислородные позиции в цепочках ... – Cu1 – O4 – Cu1 – ... вдоль оси **b** заполнены, почти все позиции O5 в цепочках ... – Cu1 – O5 – Cu1 – ... вдоль оси **a** вакантны) до значения $(7 - \delta) \sim 6$ (тетрагональная T-структура, диэлектрик, все кислородные позиции O4 и O5 вакантны), включая полупроводниковую орторомбическую O-II-фазу [$(7 - \delta) \sim 6.5$, $T_c \sim 60$ К]. Поскольку основным связующим процессом для обеих электронно-структурных подсистем является перенос заряда между плоскостями $\text{CuO}_{1-\delta}$ и CuO_2 по “маршруту” O4 – Cu1 – O1 – Cu2 –

O2, то есть основания полагать, что результаты подобных исследований могут позволить выяснить природу перераспределения зарядов между подсистемами и, в конечном итоге, внести определенный вклад в решение проблемы установления природы явления высокотемпературной сверхпроводимости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Во всех экспериментах для возбуждения спектров люминесценции (СЛ) использовалась ртутная лампа стационарного горения ДРШ-500 [при применяемой в работе энергии возбуждения $E_{excit} = 3.4$ эВ поток падающего на образец излучения (Φ) составлял $\sim 10^{16}$ фотон*см⁻²*с⁻¹]. Исследование люминесценции проводилось по схеме “на отражение” – вторичное излучение проецировалось на щель сканирующего монохроматора МДР-3 с решеткой 1200 линий/мм, обеспечивающей разрешение по длине волны ($\delta\lambda_{lum}$) фотоумножителя ФЭУ-79, работающего в режиме счета фотонов.

При выполнении настоящей работы впервые в практике исследования люминесценции были использованы современные компьютерные методы анализа СЛ, позволяющие при помощи стандартного статистического метода проверки гипотез по критерию χ^2 определять спектральное положение E_{lum} (или λ_{lum}), ширину $\Delta\lambda_{lum}$ и интегральную интенсивность I_{lum} спектральных полос и погрешности всех измеряемых величин.

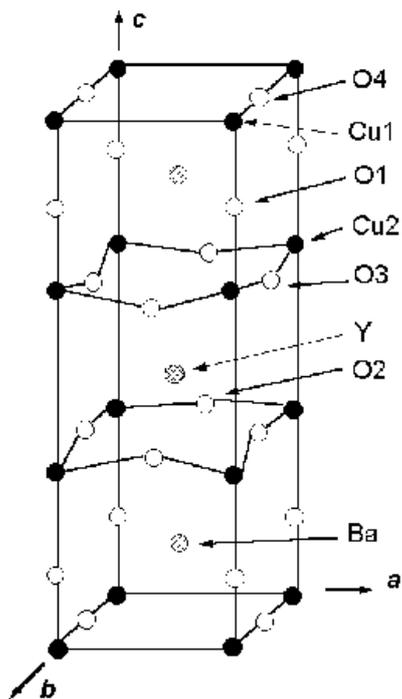


Рис. 1. Кристаллическая решетка ВТСП $YBa_2Cu_3O_7$

Для установления характера влияния светового облучения на люминесценцию ВТСП многократно записывали СЛ от поверхности монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, находящихся в различных структурных состояниях. Параметры СЛ определяли для каждого цикла облучения¹. В работе исследовались

образцы $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, для которых значения кислородного параметра ($7 - \delta$) составляли соответственно 6.1 ± 0.05 (Т-фаза); 6.41 ± 0.05 (О-II-фаза) и 6.9 ± 0.05 (О-I-фаза).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральное положение полос люминесценции E_{lum} и их относительная интенсивность $I_{lum} = I_{-2.8\text{ эВ}}/I_{\sim 2.4\text{ эВ}}$ для образцов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, находящихся в диэлектрической Т- или в металлической О-I-фаза ($T_c \sim 90$ К), практически не зависят от дозы облучения Φt . Ширина спектральных линий λ_{lum} также не изменялась². Иная картина наблюдается для образца состава ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.41}$ (“полупроводниковая” О-II-фаза, находящаяся на фазовой диаграмме на границе перехода “диэлектрик – металл”). 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 $\sim 6 \cdot 10^{19}$ фотон*см⁻²) наблюдается тенденция к снижению E_{lum} обеих полос, соотношение интенсивностей полос I_{lum} остается практически постоянным; при $\Phi t > \sim 6 \cdot 10^{19}$ фотон*см⁻² наблюдаются тенденции к росту E_{lum} обеих полос, существенно и достаточно резко возрастает величина I_{lum} (рис.2, 3).

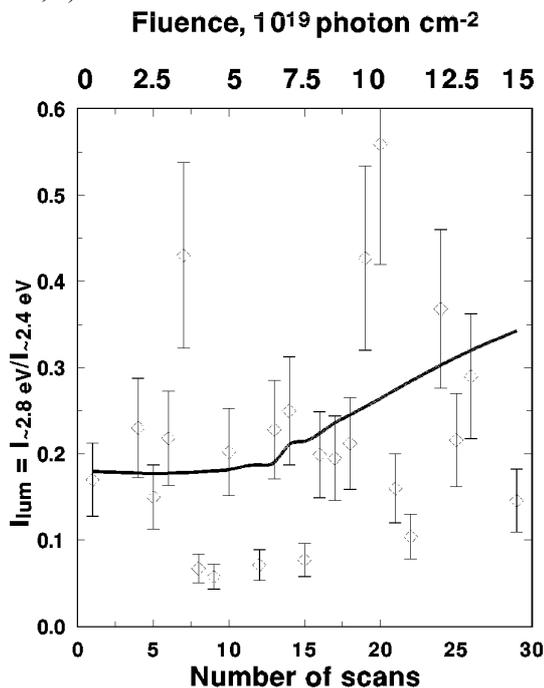


Рис. 2. Зависимость I_{lum} от числа сканов и дозы светового облучения.

Очень существенно то обстоятельство, что с уве-

раметров “единичных” СЛ существенно ниже, чем усредненных параметров, получаемых в результате многократного сканирования спектров.

2 Сразу же отметим, что заметных эффектов изменения ширины спектральных линий не удалось обнаружить и для образцов состава $YBa_2Cu_3O_{6.41}$.

¹ Естественно, что точность определения спектральных па-

личением интенсивности световой накачки, т.е. с увеличением числа электронов, инжектируемых в зону проводимости, поведение интенсивности и спектрального положения полос люминесценции примерно соответствует сценарию, близкому к характерному для сценария металлизации спектра ВТСП в результате химического допирования, т.е. повышения содержания слабо-связанного кислорода в цепочках ...- Cu1 - O4 - Cu1 -... . Доказательством тому служит полное сходство зависимостей $E_{lum}(\Phi t)$ и $I_{lum}(\Phi t)$ (см. рис. 2, 3) с зависимостями $E_{lum}(7 - \delta)$ и $I_{lum}(7 - \delta)$ в области существования полупроводниковой O-II- и металлической O-I-фаз: такие же изменения параметров СЛ наблюдаются при повышении содержания слабосвязанного кислорода от “стартового” значения кислородного параметра $(7 - \delta) = 6.41$ до $(7 - \delta)_{max} \sim 6.9$ (рис.4, 5) [2, 3]. Таким образом, в экспериментах по фотодопированию образца ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с индексом допирования $(7 - \delta) = 6.41$ (см. рис. 2, 3), т.е. находящегося вблизи фазовой границы “диэлектрик – металл”, возникает порог фотооблучения $\Phi t \sim 6 \cdot 10^{19}$ фотон*см², выше которого зависимость $I_{lum} = I_{\sim 2.8 \text{ эВ}} / I_{\sim 2.4 \text{ эВ}}$ от дозы облучения ведет себя подобно зависимости I_{lum} от кислородного индекса в области металлизации при химическом допировании (см. рис. 4, 5).

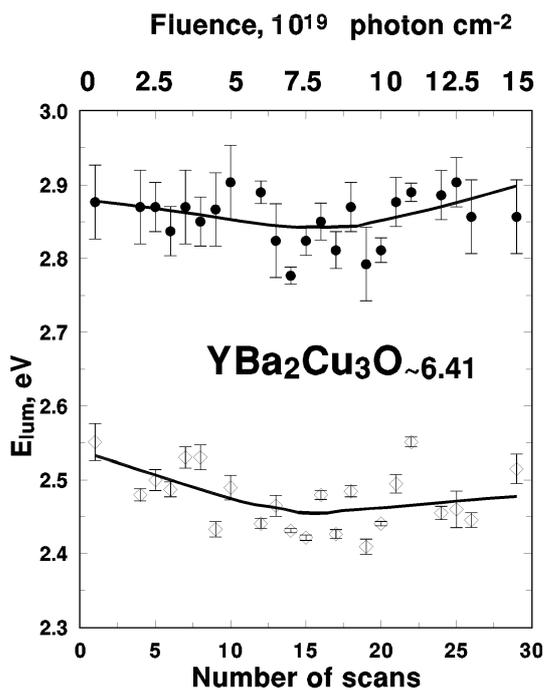


Рис. 3. Зависимость E_{lum} от числа сканов и дозы светового облучения

С точки зрения представлений о перетекании зарядов между плоскостями CuO_2 и $CuO_{1-\delta}$, это означает, что при фотовозбуждении с пороговой дозой в цепочечной структуре ...- Cu1 - O4 - Cu1 -... произошли изменения, приводящие к открытию канала металлизации спектра вследствие перетекания нормальных электронов в цепочечную плоскость $CuO_{1-\delta}$. Открытие этого канала металлизации происходит в результате накопления дозы фотооблучения Φt ,

что приводит к необходимости рассмотрения электронно-стимулированных процессов удлинения цепочек. Напомним, что металлизация сопровождается увеличением длины цепочек [4]: при значении кислородного индекса $(7 - \delta) > 6.4$ длина медь-кислородных фрагментов в цепочках ...- Cu1 - O4 - Cu1 -... достигает критического размера в 3 – 4 пары ионов (иными словами, возникают зародыши металлической O-I-фазы, способные к росту).

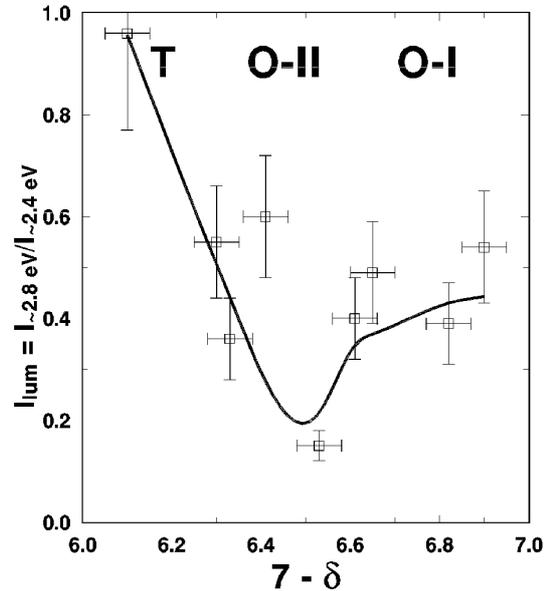


Рис. 4. Зависимость I_{lum} от кислородного индекса $(7 - \delta)$

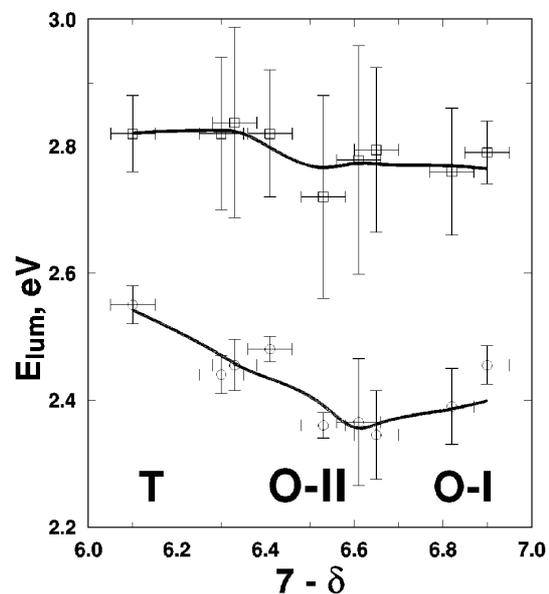


Рис.5. Зависимость I_{lum} от кислородного индекса $(7 - \delta)$

Поскольку удлинение цепочек связано с присоединением кислорода на концы оборванных Cu-O-связей вдоль оси **b**, то процесс электронно-стимулированного удлинения цепочек эквивалентен процессу слабосвязанного кислорода. Можно полагать, что энергия возбужденного электрона, выделяющаяся в цепочках при его локализации, способствует

преодолению энергетического барьера ΔE для диффузии кислорода, величина которого составляет ~ 1 эВ [5].

Очень высокий уровень изменения величины $I \sim 2.8 \text{ eV/l} \sim 2.4 \text{ eV}$ при фотодопировании (почти в два раза!) сопоставим с эффектом химического допирования при изменении величины кислородного индекса ($7 - \delta$) от 6.5 до 6.9. В самом грубом приближении это может означать, что облучение ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.41}$ дозой $\Phi t \sim 6 \cdot 10^{19}$ фотон*см⁻² световых квантов с энергией $E_{\text{excit}} \sim 3.4$ эВ 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, равную ~ 700 Å, измеряли в работе [6]) показывает, что такому переносу заряда приблизительно соответствует доза облучения ~ 1 фотон/эл.яч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подчеркнем в заключение, что наблюдаемые нами спектральные сдвиги и перераспределение интегральной интенсивности полос люминесценции, принадлежащих различным электронно-структурным подсистемам (плоскость переноса заряда CuO_2 и цепочечная плоскость $\text{CuO}_{1-\delta}$), позволяет исследовать процессы перетекания заряда между подсистемами. Основным итогом изучения влияния фотооблучения на СЛ ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, являющегося предметом настоящей работы, следует считать следующее.

1. Перераспределение интегральной интенсивности полос люминесценции и энергетический сдвиг полос, принадлежащих различным электронно-структурным подсистемам (плоскость переноса заряда CuO_2 и цепочечная плоскость $\text{CuO}_{1-\delta}$), позволяют исследовать процессы перетекания заряда между этими подсистемами.

2. Установление наличия корреляции между электронно-структурными свойствами и оптическими параметрами ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$, особенно наглядно проявляющейся в экспериментах по фотооблучению, открывает перспективы для использования СЛ ВТСП в качестве эффективного оптического зонда для диагностики электронных процессов в этих веществах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.В.Сухарева, В.В.Еременко. Спектры люминесценции и кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников. //ФТТ. 1997, т.39, №10, с.1739-1746.
2. В.В.Еременко, Т.В.Сухарева, В.Н.Самоваров. Спектры люминесценции и кристаллическая структура высокотемпературных сверхпроводников. //ФТТ. 2000, т.42, №5, с.797-804.
3. Т.В. Sukhareva. Evolution of HTSC $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ luminescence spectrum at the superconducting transition. //Functional Materials. 1997, v.4, N3, p.430-433.
4. Т.В. Sukhareva. Photoluminescence of HTSC $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ single crystals with different oxygen contents //Functional Materials. 1997, v.4, N4, p.467-471.
5. V.I.Kudinov., I.L.Chaplygin, A.I.Kirilyuk, N.M.Kreines, R.Laiho, E.Lahderanta, C.Ayache. Persistent photoconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films as a method photodoping toward metallic and superconducting phases //Phys. Rev.1993, v.47, N14, p.9017-9028.
6. I.Bozovik, K.Char, S.J.B.Yoo. Optical anisotropy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$. //Phys. Rev.1988, v.38, N7, p.5077-5088.
7. J.D.Jorgansen. Defects and superconductivity in the copper oxides //Phys. Today.1991, v.44, N6, p.34-40.