

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КЕРАМИК $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ ¹⁾

Ч.Б.Лущик, И.Л.Куусманн, Э.Х.Фельдбах, К.Э.Валласте, П.Х.Либлик,
А.А.Маароос, И.А.Мерилоо, Т.И.Савихина

На примере $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ впервые обнаружены люминесценция и безызлучательные переходы с рождением дефектов для сверхпроводящих металл-диэлектрических систем, в которых выше почти заполненной валентной зоны лежит широкая зона запрещенных энергий. При 10 К обнаружено свечение 3,355 эВ, возникающее, возможно, с участием бозе-конденсата бидырок.

В начале 1987 г. Ву, Чу и др. ¹ получили сверхпроводящие при температуре жидкого азота керамики $Y - Ba - Cu - O$, имеющие, как показано в ², структуру искаженного перовскита. Механизм сверхпроводимости этих новых материалов пока не установлен.

В мае 1987 г. нами (по аналогии с ³), синтезированы из высокочистых Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO методом твердофазных реакций путем прокалики в окислительной атмосфере спрессованных под высоким давлением таблеток керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, скачкообразно теряющие при $T_c = 93$ К сопротивление и обнаруживающие хорошо выраженный эффект Мейснера.

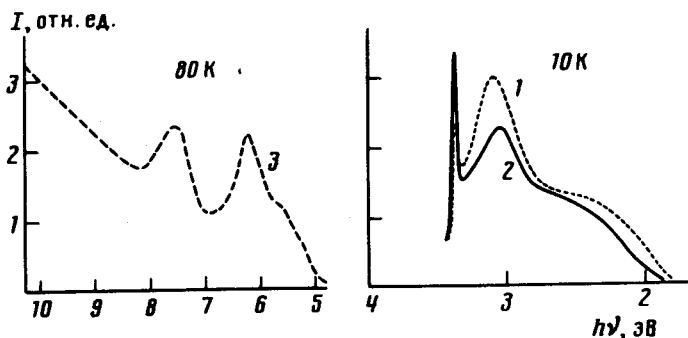


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, измеренные при 10 К при возбуждении фотонами 4,88 эВ (1) и 3,96 эВ (2); спектр возбуждения широкополосного свечения в области 3 эВ, измеренный при 80 К при действии равного числа фотонов разных энергий (3)

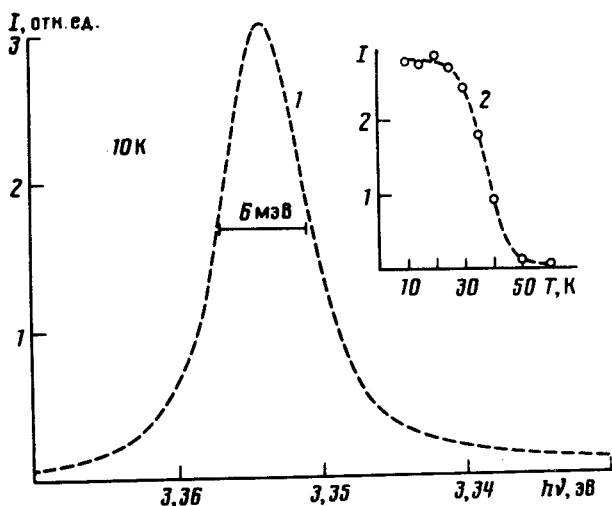


Рис. 2. Спектры люминесценции керамики $Y_1Ba_2Cu_3O_7$, возбуждаемой при 10 К электронами 6 кэВ (1) и температурная зависимость пиковой интенсивности катодолюминесценции 3,355 эВ (2)

Впервые на примере $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ для сверхпроводящих оксидных керамик были изучены неравновесные процессы под действием электронов с энергией 6 кэВ и фотонов с энергией 3 – 17 эВ. На описанной в ⁴ экспериментальной установке впервые исследована при 10 –

¹⁾ Доложено на Научном Совете по радиационной физике твердого тела АН СССР (Тбилиси, 2 июня 1987 г.)

300 К катодо- и фотолюминесценция керамических образцов диаметром 1 см и толщиной 1 мм. В спектрах катодо- и фотолюминесценции при 10 К (см. рис. 1, 2) наблюдается интенсивная узкая линия 3,355 эВ и широкополосное свечение в области 2,2 – 3,2 эВ, под которым удается выделить на два порядка менее интенсивное сплошное свечение с резким коротковолновым краем при 3,9 эВ. Линия 3,355 эВ, полуширина которой меньше аппаратурной (6 мэВ), при нагреве до $T > 0,5 T_c = 46$ К испытывает слабый длинноволновый сдвиг и сильное тепловое тушение. При более высоких температурах в спектре можно выделить слабую линию 3,31 эВ, которая окончательно тушится к 170 – 180 К. Спектр возбуждения широкополосного свечения с максимумом 3 эВ (см. рис. 1) при 80 К охватывает область от 4,9 до 10,5 эВ и со значительно большей эффективностью возбуждается фотонами 16,7 эВ. Свечение 3,355 эВ при 10 К хорошо возбуждается линиями ртутного разряда 4,88 и 3,96 эВ (см. рис. 1). Свечения имеют длительность меньше $3 \cdot 10^{-9}$ с. После длительного облучения электронным пучком происходит порча приповерхностного слоя керамики, а линейчатое и широкополосное свечения необратимо ослабляются. Свечение сверхпроводящей керамики имеет существенные отличия от собственных свечений широкощелевых диэлектриков (см.⁵). Температурно независимый сплошной слабый фон свечения с резким коротковолновым краем при 3,9 эВ обусловлен излучательными внутризонными переходами в почти заполненной v -зоне металлизированной керамики. По-видимому, уровень Ферми для электронов v -зоны $E_F = 3,9$ эВ. Обратные переходы в u -зоне обуславливают черный цвет керамики. Широкополосное свечение с максимумом 3 эВ соответствует, вероятно, электронным переходам из одной из незаполненных (без возбуждения) c -зон (иттрия) на незаполненные верхние уровни v -зоны. Узкую линию 3,355 эВ можно интерпретировать как излучательную рекомбинацию электронов из c -зоны (бария) с возникающими при облучении дырками или, возможно, с бозеконденсатом бидырок в области уровня Ферми v -зоны. По знаку термоэдз измеренному при 300 К методом горячей точки, можно утверждать, что наши образцы $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ дают дырочную проводимость. Для $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ дырочная термоэдз описана при 40 – 80 К в ⁶.

Полученные данные и анализ кристаллохимической структуры $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ и $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ позволяют считать, что эти керамики с высокотемпературной сверхпроводимостью следует рассматривать не как обычные сверхпроводящие металлические системы, а как металл-диэлектрические кристаллы, сочетающие особенности металла с неполностью заполненными v -зонами и особенности широкощелевых диэлектриков с g -зоной запрещенных энергий. Как следует из приведенных в ⁷ данных для металлического свинца и $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ плотности состояний около поверхности Ферми близки, однако критические температуры T_c отличаются на порядок. Большая величина T_c связана по нашему мнению с большой эффективной массой носителей тока для систем с почти заполненной v -зоной. Медленное движение тяжелых носителей может приводить к сильному взаимодействию с окружением и спариванию в коллективе тяжелых носителей с возникновением широкой щели (~ 20 мэВ) и относительно малым характеристическим размером куперовских пар (2 – 3 нм). Различные механизмы возникновения коллектива куперовских пар при высоких температурах неоднократно обсуждались теоретиками ⁸.

Обнаружение для $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ широкой зоны запрещенных энергий диэлектрического типа открывает не только возможность появления различных рекомбинационных свечений, но и возможность безызлучательной аннигиляции электронных возбуждений с выделением тепла (квантовый выход обнаруженных нами свечений даже при 10 К порядка 0,1%) и созданием френкелевских радиационных дефектов, накопление которых может разрушить структуру сверхпроводника. Последний эффект сильно выражен в щелочногалоидных кристаллах ⁹, но отсутствует в радиационноустойчивых кристаллах MgO, Al_2O_3, Y_2O_3 ⁹. Керамика $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ в этом отношении занимает по нашим наблюдениям промежуточное положение.

Авторы благодарны Н.Н.Кристофелю и В.В.Федосееву за обсуждение результатов, а также Т.Н.Кярнеру, Ф.А.Савихину, С.А.Долгову, И.В.Битову и А.Мере за помощь в работе.

Литература

1. *Wu M. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 908.
2. *LaPage Y. et al.* Phys. Rev. B, 1987, 35, 7245.
3. *Sava R. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 1676.
4. *Фельдбах Э.Х., Луцик Ч.Б., Куусмани И.Л.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 39, 54.
5. *Куусмани И.Л., Лийдья Г., Луцик Ч.Б.* Труды ИФ АН ЭССР, 1976, 46, 5.
6. *Chen J. et al.* Phys. Rev. B, 1987, 35, 7124.
7. *Khurava A.*, Physics Today, april 1987, p. 17.
8. *Гинзбург В.Л.* УФН, 1968, 95, 91.
9. *Луцик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А.* УФН, 1977, 122, 233.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2 июля 1987 г.