

К ВОПРОСУ О КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $Y-Ba-Cu-O$

М.Н.Попова, А.В.Пуятс, М.Е.Спрингис,
Е.П.Хлыбов¹⁾

Проведена ревизия данных по катодолюминесценции высокотемпературных сверхпроводников $Y-Ba-Cu-O$. Впервые исследована люминесценция ВТСП $Y-Ba-Cu-O$ с добавкой гадолиния.

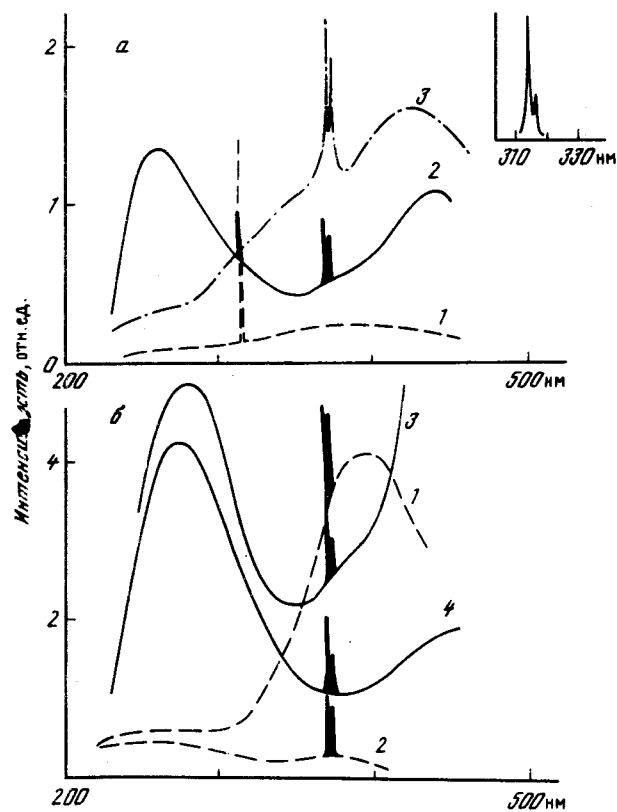
В последнее время интенсивно исследуется катодолюминесценция новых высокотемпературных сверхпроводников $Y-Ba-Cu-O$ ¹⁻⁵, однако данные разных авторов не согласуются. Так, в работе², где впервые наблюдалась узкая линия 3,36 эВ, ее возгорание при понижении температуры в ВТСП с температурой перехода $T_c = 93$ К отмечено при 50 К, в то время как в работе⁵ возгорание этой линии (названной α -линией) связывают именно с температурой $T_c = T_c(0,5R) = 98$ К (в работах²⁻⁵) T_c определяли по падению сопротивления). Авторы⁵ обнаружили гистерезис – различный ход интенсивности α -линии в зависимости от того, проводится нагрев или охлаждение образца. В работе⁴ высказано предположение, что α -линия обусловлена свечением фазы ZnO в образцах, авторы работы⁵ склонны считать ее собственным свечением сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_7$. Полосы шириной около 0,5 эВ с максимумами при 400 нм и ~ 270 нм⁴ и континуум в области от ~ 210 нм до > 730 нм⁵ наблюдавшие их исследователи относят к собственной люминесценции сверхпроводящей фазы, в то время как в работе¹ утверждается, что катодолюминесценция этих объектов обусловлена присутствием в них несверхпроводящих диэлектрических фаз. Заметим, что в работе¹ исследовалась катодолюминесценция в области 400 – 700 нм, и эта область не включала наблюдавшиеся в²⁻⁵ узкие α - и β -линии – положения их максимумов $\lambda_\alpha = 368,5$ нм и $\lambda_\beta = 374,3$ нм.

Нами были исследованы керамические образцы ВТСП $Y-Ba-Cu-O$, в том числе с добавкой гадолиния (для выяснения возможности его применения в качестве люминесцентного зонда), синтезированные по стандартной технологии⁶ и спрессованные в виде таблеток. Люминесценция возбуждалась электронным пучком с энергией 2 – 8 кэВ и плотностью тока (на образце) 20 – 50 мкА/см², в вакууме от $(2-3) \cdot 10^6$ до $(2-3) \cdot 10^7$ мм рт.ст. Свечение при 85 – 300 К регистрировалось в спектральном диапазоне 500 – 220 нм с помощью ФЭУ-106 через монохроматор МДР-2 со спектральной шириной щели 0,6 нм.

Рисунок *a* демонстрирует спектры свечения образца $Y_{0,99}Gd_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-x}(T_c(0,5R) = 92,3$ К, $\Delta T_c = 1,8$ К; индуктивное $T_c = 83$ К), полученные в разных условиях. От свежего скола наблюдался очень слабый сплошной фон и примерно на порядок более интенсивный дублет линий 314 нм, 316 нм, имеющих аппаратную ширину и обусловленных, очевидно, свечением Gd^{3+} (об этом говорит их спектральное положение и отсутствие в образцах без гадолиния). Другой характер имел спектр от поверхности, длительное время бывшей на воздухе. Кроме широкополосного спектра, здесь видны узкие линии, длины волн которых 369,5 и 375 нм в пределах точности (± 1 нм) совпадают с λ_α и λ_β . Интенсивности линий и широких полос зависят от предыстории образца, места на нем, вакуума в криостате. В условиях, при которых снят спектр *З* на рис. *a*, повышение температуры образца от 90 К до 160 К приводило к уменьшению интенсивности α - и β -линий примерно в два раза. При комнатной температуре они отсутствуют.

¹⁾ Институт физики высоких давлений АН СССР.

Мы проделали следующие эксперименты. Удалив образец из криостата, на его место: 1) поставили свежесколотую пластину металлического индия; 2) напаяли с флюсом $ZnCl_2$ индий на держатель. В спектрах катодолюминесценции в обоих случаях видны широкие полосы и интенсивные узкие линии, совпадающие по положению с α - и β -линиями (см. рис. б – следует обратить внимание, что чувствительность регистрирующей аппаратуры здесь в два раза меньше, чем для а). На свежем сколе индия эти линии появляются не сразу, как в случае напаянного индия, а через несколько часов. Интенсивный длинноволновой континуум устраняется после прогрева образца в холодном криостате до комнатной температуры, в то время как линии и коротковолновая полоса ~ 275 нм, особенно интенсивная для напаянного индия, остаются (рис. б). Эти факты позволяют считать, что α - и β -линии и по крайней мере часть широких полос в катодолюминесценции ВТСП обусловлены адсорбированным слоем загрязнений. Возможно, именно цинковый флюс, использованный при пайке криостата, дает главный вклад.



Спектры катодолюминесценции (энергия электронов 8 кэВ, $T = 90$ К) керамического образца ВТСП (а) $YBa_2Cu_3O_{7-x} - Gd(1\%)$: 1 – свежий скол, 2 – старая поверхность, 3 – то же, через пол-года. На вставке – гадолиниевый дублет металлического индия б: 1, 2 – свежесколотого, 3, 4 – напаянного с флюсом $ZnCl_2$ на держатель, 2, 4 – после прогрева

Возникает вопрос, являются ли интенсивное свечение гадолиния и слабый фон собственной люминесценцией сверхпроводящей фазы. Интенсивность этой люминесценции и спектральная форма фона зависят от места на образце. Керамический образец $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ может быть неоднородным как из-за вариаций x по объему⁷, так и из-за включения других фаз. Даже в тщательно приготовленном образце обычно присутствует диэлектрическая зеленая фаза Y_2BaCuO_5 ⁸. Мы зарегистрировали спектр катодолюминесценции свежего скола специально синтезированного образца зеленой фазы $Y_2BaCuO_5 - Gd(1\%)$. В этом спектре присутствует фон примерно такой же интенсивности, как в ВТСП и примерно на два порядка более интенсивное чем в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x} - Gd(1\%)$ свечение гадолиния. Его спектр представляет собой тот же дублет 314 нм, 316 нм. Таким образом, в ВТСП $Y-Ba-Cu-O$ с добавкой гадолиния светится гадолиний, входящий во включения сопутствующей зеленой фазы.

Интенсивность этой люминесценции резко возрастает при охлаждении в области температур, близких к T_c . Вопрос о том, может ли люминесценция гадолиния служить индикатором сверхпроводящего перехода, требует дополнительного исследования. Что касается слабого сплошного фона, он по-видимому, обусловлен включениями посторонних фаз, общих для ВТСП и зеленой фазы. В пользу этого говорит и картина, наблюдаемая в люминесцентный микроскоп: образцы как ВТСП, так и зеленой фазы при ультрафиолетовом возбуждении люминесцируют отдельными точками.

Выводы: 1) Узкие линии 3,36 эВ и 3,31 эВ, наблюдавшиеся ранее в катодолюминесценции ВТСП Y-Ba-Cu-O²⁻⁵, обусловлены поверхностно адсорбированными загрязнениями. 2) Люминесценция свежесколотых образцов ВТСП обусловлена включениями посторонних фаз, в подтверждение вывода работы¹. 3) Введение интенсивно люминесцирующих ионов гадолиния может служить для индикации весьма малых количеств зеленой фазы в ВТСП.

В заключение авторы благодарят Я.А.Валбиса за полезное обсуждение, Г.Н.Жижина и В.В.Евдокимову за внимание к работе.

Литература

1. Андреев В.Н., Захарченя Б.П., Никитин С.Е. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 391.
2. Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л., Фельдбах Э.Х. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 122.
3. Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л., Фельдбах Э.Х. и др. ФТТ, 1987, 29, 3667.
4. Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л., Фельдбах Э.Х. и др. Изв. АН СССР, сер. физич., 1988, 52, 685.
5. Еременко В.В., Фуголь И.Я., Самоваров В.Н., Журавлев В.М. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 529.
6. Алексеевский Н.Е., Хлыбов Е.П., Кузьмичева Г.М. и др. Письма в ЖЭТФ, Приложение, 1987, 46, 3.
7. Khachatryan A.G., Morris J.W. Phys. Rev. Lett., 1988, 61, 215.
8. Hazen R.M., Finger L.W., Angel R.J. et al. Phys. Rev., 1987, B35, 7238.

Институт спектроскопии
Академии наук СССР

Научно-исследовательский институт
физики твердого тела
Латвийского государственного университета

Поступила в редакцию
25 октября 1988 г.