

Изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе в металлооксидах меди

© Н.П. Серегин, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 мая 2000 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2000 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn) показано, что переход в сверхпроводящее состояние для соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ сопровождается перераспределением электронной плотности кристалла, что интерпретируется как следствие Бозе-конденсации куперовских пар.

Явление сверхпроводимости обусловлено возникновением куперовских пар и образованием Бозе-конденсата, описываемого единой когерентной волновой функцией [1]. Это означает, что распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки сверхпроводника должно различаться при температурах выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c .

Поскольку изомерный сдвиг $I.S.$ мессбауэровских спектров определяется электронной плотностью на исследуемых ядрах, в принципе возможно обнаружить процесс образования куперовских пар методом измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров сверхпроводников. Температурная зависимость S при постоянном давлении P определяется тремя членами [2]

$$(\delta S/\delta T)_P = (\delta I.S./\delta \ln V)_T (\delta \ln V/\delta T)_P + (\delta D/\delta T)_P + (\delta I.S./\delta T)_V. \quad (1)$$

Первый член в (1) представляет зависимость изомерного сдвига $I.S.$ от объема V . Второй член в (1) описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка D и в дебаевском приближении имеет вид [2]

$$(\delta D/\delta T)_P = -(3k_B E_0/2Mc^2)F(T/\theta), \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, E_0 — энергия изомерного перехода, M — масса ядра-зонда, c — скорость света в вакууме, θ — температура Дебая, $F(T/\theta)$ — функция Дебая. Наконец, третий член в (1) описывает температурную зависимость изомерного сдвига $I.S.$ при постоянном объеме. Появление этого члена вызвано изменением электронной плотности на мессбауэровских ядрах, и этот эффект ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние. Иными словами, мессбауэровская спектроскопия позволяет экспериментально измерять электронную плотность в узлах кристаллической решетки и ее изменение при переходе через T_c . Сравнение экспериментальных и теоретических величин электронной плотности может послужить критерием выбора

тех или иных моделей, описывающих явление сверхпроводимости. Именно это обстоятельство послужило причиной появления многочисленных работ по исследованию влияния перехода в сверхпроводящее состояние на параметры мессбауэровских спектров.

Однако попытки обнаружить процесс образования куперовских пар и Бозе-конденсата методом измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{119}Sn для классического сверхпроводника Nb_3Sn не были успешными [3]: наблюдаемая зависимость S от температуры удовлетворительно описывалась доплеровским сдвигом второго порядка, и вблизи T_c не отмечалось особенностей в поведении $S(T)$, которые можно было бы приписать изменению изомерного сдвига.

Позднее, после открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости, была предложена теоретическая модель влияния куперовских пар и Бозе-конденсации на изомерный сдвиг мессбауэровских спектров ^{57}Fe [4] и предприняты попытки экспериментального обнаружения такого влияния для примесных атомов ^{57}Fe в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [5], $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [6] и $(\text{Tl,Pb})(\text{Sr,Ba})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ [7]. Однако и в этих случаях не были получены убедительные доказательства влияния перехода в сверхпроводящее состояние на изомерный сдвиг мессбауэровских спектров.

Эти факты объясняются малой величиной $\Delta/2G$ (здесь Δ — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах, $G = \hbar/\tau_0$ — естественная ширина ядерного уровня, τ_0 — среднее время жизни ядерного уровня), которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Fe и ^{119}Sn не превышает 6.

Условия обнаружения куперовских пар методом мессбауэровской спектроскопии должны быть наиболее благоприятными для случая высокотемпературных сверхпроводников (имеющих минимальный масштаб куперовской корреляции), если использовать зонд, для которого $\Delta/2G \gg 10$. Выбор объектов для исследования должен также учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда.

Все эти условия выполняются для случая мессбауэровского зонда ^{67}Zn в решетках металлооксидов меди при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn): для ^{67}Zn $\Delta/2G \sim 200$ и возможно введение материнского изотопа ^{67}Cu в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп ^{67}Zn также оказывается в медном узле решетки [8].

В настоящей работе результаты таких исследований приведены для зонда ^{67}Zn в решетках $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuCa}_2\text{O}_8$. В качестве контрольного объекта, для которого не наблюдается перехода в сверхпроводящее состояние, была выбрана закись меди Cu_2O .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Мессбауэровские источники готовились путем диффузии радиоактивного безносительного ^{67}Cu в поликристаллические образцы $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 22$ К), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 37$ К), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 60$ К) и Cu_2O в вакуумированных кварцевых ампулах при 550°C в течение двух часов в токе кислорода. Для контрольных образцов не наблюдалось заметного изменения T_c .

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) снимались с поглотителем ^{67}ZnS . Температура поглотителя для всех спектров была 10(2) К, тогда как температура источника могла меняться в интервале от 10(1) до 80(1) К.

Мессбауэровские спектры всех керамик в выбранном интервале температур представляли собой хорошо разрешенные квадрупольные триплеты, изомерный сдвиг которых отвечает ионам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди. Оказалось, что постоянные квадрупольного взаимодействия C для всех керамик практически не зависят от температуры. Поскольку для зонда Zn^{2+} градиент электрического поля в ядрах ^{67}Zn создается только ионами кристаллической решетки, а изменения постоянных решеток в интервале температур 4.2–80 К пренебрежимо малы [9,10], независимость C от температуры не является неожиданной.

Температурные зависимости положения центра тяжести спектра S , измеренного относительно его значения при T_c , существенно различаются для контрольных и сверхпроводящих материалов (в качестве примера на рис. 1 приведена такая зависимость для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и Cu_2O), хотя при переходе через T_c для всех соединений резких скачков в величине S на наблюдается.

Температурная зависимость S определяется выражением (1); как показывают расчеты [11], первым членом в (1) для случая ^{67}Zn можно пренебречь, поскольку для выбранного интервала температур он не превышает величины $0.03 \mu\text{m/s}$, а в интервале температур 10–80 К для всех исследованных соединений не наблюдается структурных фазовых переходов [9,10].

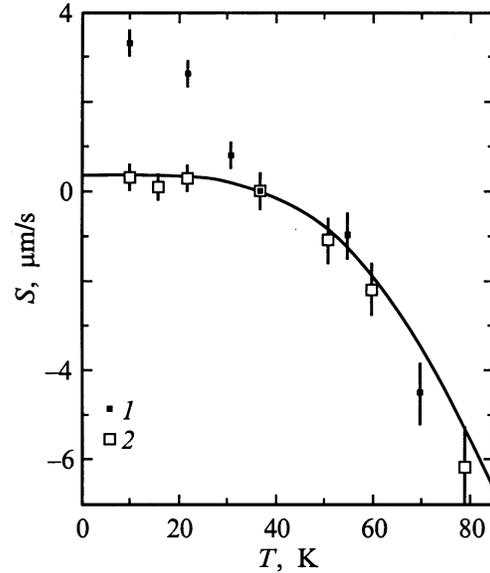


Рис. 1. Температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра ^{67}Zn , измеренная относительно его значения при 37 К, для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (1) и Cu_2O (2). Сплошная линия соответствует теоретической температурной зависимости S для случая доплеровского сдвига второго порядка при $\theta = 400$ К.

Второй член в (1) описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка. Как видно из рис. 1, экспериментальные данные для контрольных образцов в выбранном температурном интервале удовлетворительно описываются зависимостью (2), рассчитанной для $\theta \approx 400$ К (Cu_2O). Для сверхпроводящих образцов экспериментальные данные при $T > T_c$ также описываются зависимостью вида (2) для $\theta \approx 360$ К ($\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$), 400 К ($\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$) и 260 К ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) (согласно измерениям теплоемкости дебаевские температуры для Nd_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ равны соответственно 300 [12], 420 [13] и 270 К [13]).

Наконец, третий член в выражении (1) описывает температурную зависимость изомерного сдвига. Величина $I.S.$ при данной температуре T может быть найдена как разность $[I.S.]_T = S_T - D_T$ (здесь S_T и D_T — центр тяжести спектра и доплеровский сдвиг при температуре T соответственно). Возрастание $I.S.$ с понижением температуры в области $T < T_c$ свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах ^{67}Zn и, следовательно, о локализации на мессбауэровском зонде электронных пар. Предельные значения величины $I.S.$ при $T \rightarrow 0$ К $[I.S.]_0 = S_0 - D_0$ должны зависеть от размера куперовских пар, т.е. от величины T_c . Справедливость этого заключения иллюстрируется рис. 2, на котором приведена зависимость $[I.S.]_0$ от T_c : с ростом T_c (т.е. с уменьшением радиуса куперовской корреляции) величина $[I.S.]_0$ возрастает, что отражает факт увеличения электронной плотности на ядрах ^{67}Zn .

Таким образом, установлено, что для сверхпроводников $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

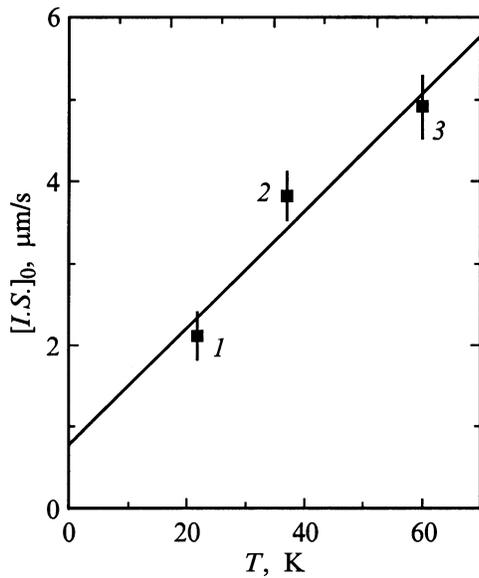


Рис. 2. Зависимость $[I.S.]_0$ от T_c для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (1), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (2) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (3).

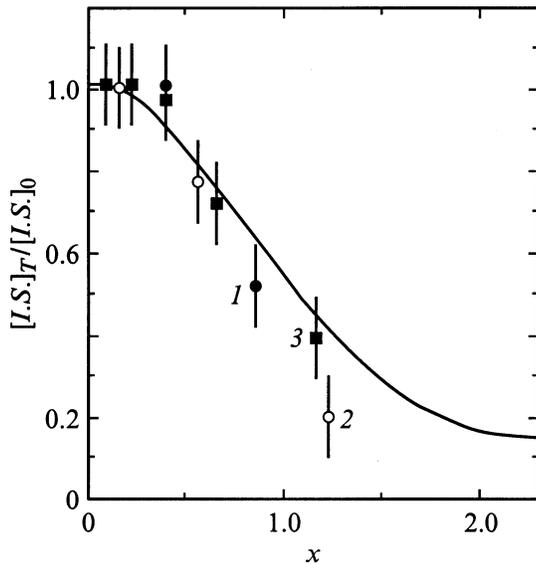


Рис. 3. Зависимость $[I.S.]_T/[I.S.]_0$ от параметра $x = 1.76(kT/\Delta)$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x . Точками представлены соединения $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (1), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (2) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (3).

в области $T > T_c$ температурная зависимость S определяется доплеровским сдвигом второго порядка, тогда как в области $T < T_c$ на величину S влияет также процесс локализации куперовских пар на мессбауэровском зонде. Понижение температуры увеличивает влияние указанного процесса на величину S , поскольку с понижением температуры возрастает доля Бозе-конденсата. В теории БКШ температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов $\rho(T)$ может быть

записана [1] в виде

$$\rho(T) = 1 - (2\beta E_F/k_F^5) \int_0^{\infty} \{k^4 \exp(\beta E_k) / [\exp(\beta E_k) + 1]^2\} dk,$$

где $E_F = k_F^2/2m$ — энергия Ферми, m — масса частицы, k — волновой вектор, k_F — значение волнового вектора на поверхности Ферми, E_k — энергия k -состояния, β имеет смысл энергии связи сверхтекучей компоненты.

С другой стороны, следовало ожидать, что $\rho(T) \sim [I.S.]_T/[I.S.]_0$. Поэтому на рис. 3 приведена теоретическая зависимость ρ от параметра $x = 1.76(k_B T/\Delta)$ (здесь k_B — постоянная Больцмана, $\Delta = 3.06k_B[T_c(T_c - T)]^{1/2}$ — энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника), взятая из [1], вместе с нашими данными по зависимости $[I.S.]_T/[I.S.]_0$ от параметра x . Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин. Иными словами, мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{67}Zn является эффективным методом исследования процесса образования куперовских пар и их Бозе-конденсации в высокотемпературных сверхпроводниках.

К сожалению, не очевидны модели, способные описать возрастание электронной плотности на ядрах примесного центра ^{67}Zn в сверхпроводнике при температурах ниже T_c . Например, указанное возрастание электронной плотности можно рассматривать как результат изменения зарядового состояния зонда Zn. Однако здесь возникают две проблемы. Во-первых, экспериментально определенные величины $[I.S.]_0$ ($\sim 2-5 \mu\text{m/s}$) значительно меньше, чем величина изомерного сдвига ($\sim 165 \mu\text{m/s}$), ожидаемая для процесса перезарядки центра цинка $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ [11]. Эта трудность может быть преодолена, если предположить, что эффективный радиус локализации электронной пары на примесном центре существенно превышает ионный радиус Zn^{2+} (например, в качестве радиуса локализации может быть принят радиус куперовской корреляции, который для случая ВТСП составляет $\sim 10^{-7} \text{cm}$). Во-вторых, зарядовое состояние цинка определяется положением электронного уровня примеси цинка относительно уровня Ферми. Следовательно, необходимо предположить, что при $T > T_c$ уровень цинка находится значительно выше уровня Ферми и зарядовое состояние примеси не зависит от температуры. В противоположность этому наблюдаемая температурная зависимость S означает, что при $T < T_c$ уровень цинка находится вблизи уровня Ферми с точностью до $k_B T$.

Другое объяснение предполагает, что наблюдаемое повышение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn связано с пространственным перераспределением электронов в результате Бозе-конденсации. Проблема, возникающая для такой модели, связана с принципиальной возможностью обнаружить такое перераспределение электронной

плотности с помощью примесного зонда. Зонд ^{67}Zn является двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией [14]. Локализованная на центре цинка пара s -электронов обладает нулевыми значениями полного момента, орбитального момента и спина. С другой стороны, согласно модели БКШ, при $T < T_c$ спариваются электроны с противоположными импульсами, так что полный импульс, орбитальный момент и спин куперовской пары также равны нулю. Именно сочетание этих факторов и благоприятствует наблюдению эффекта Бозе-конденсации с помощью зонда ^{67}Zn . Однако следует иметь в виду, что в теории БКШ предполагаются s -спаривание, тогда как в ВТСП спаривание имеет d -симметрию [4]. Поэтому следует с большой осторожностью относиться к обнаруженному нами согласию между теоретической и экспериментальной зависимостями эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x (рис. 3).

Таким образом, для соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn) показано, что переход в сверхпроводящее состояние сопровождается перераспределением электронной плотности кристалла, а эмиссионная мессбауэровская спектроскопия ^{67}Cu (^{67}Zn) является эффективным методом исследования процесса Бозе-конденсации куперовских пар.

Список литературы

- [1] Дж. Шриффер. Теория сверхпроводимости. М. (1970).
- [2] Д. Надь. В кн.: Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Под ред. А. Вергеш и Д. Надь. Мир, М. (1998). С. 11–67.
- [3] J.S. Shier, R.D. Taylor. Phys. Rev. **174**, 346 (1968).
- [4] F.P. Marin, R. Iraldi. Phys. Rev. **B39**, 4273 (1989).
- [5] V.M. Cherepanov, M.A. Chuev, E.Yu. Tsybmal, Ch. Sauer, W. Zinn, S.A. Ivanov, V.V. Zhurov. Solid State Commun. **93**, 921 (1995).
- [6] Th. Sinnemann, R. Job, M. Rosenberg. Phys. Rev. **B45**, 4941 (1992).
- [7] Yun-Bo Wang, Guo-Hui Cao, Yang Li, Xin Ju, Long Wei, Wei-Fang Wu. Physica **C282–287**, 1057 (1997).
- [8] Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. Письма в ЖЭТФ **70**, 632 (1999).
- [9] W. Sadowski, H. Hagemann, M. Francois, H. Bill, M. Peter, E. Walker, K. Yvon. Physica **C170**, 103 (1990).
- [10] M. Braden, P. Schweiss, G. Heger, W. Reichardt, Z. Fisk, K. Gamayunov, I. Tanaka, H. Kojima. Physica **C223**, 396 (1994).
- [11] M. Steiner, W. Potzel, C. Schafer, W. Adlasing, M. Peter, H. Karzel, G.M. Kalvius. Phys. Rev. **B41**, 1750 (1990).
- [12] A. Tigheza, R. Kuentzler, G. Pourroy, Y. Dossmam, M. Drillon. Physica **B165–166**, 1331 (1990).
- [13] H.M. Ledbetter, S.A. Kim, R.B. Goldfarb. Phys. Rev. **B39**, 9689 (1989).
- [14] Ф.С. Насредин, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП **34**, 275 (2000).