

05.3;05.4

Изменение электронной плотности в узлах кристаллической решетки при сверхпроводящем фазовом переходе

© Е.И. Тербуков, В.П. Волков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 17 октября 2005 г.

Установлено, что для металлоксидов меди существует зависимость между изменением электронной плотности в металлическом узле кристалла и температурой перехода его в сверхпроводящее состояние; для соединений, содержащих две структурно-неэквивалентные позиции для атомов меди, изменение электронной плотности при сверхпроводящем переходе различно для этих узлов; существует предельное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе, причем это изменение различно для узлов Cu(1) и Cu(2) и соответствует двум различающимся минимально возможным значениям стандартной корреляционной длины. Проведены расчеты изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки Кронига–Пенни при сверхпроводящем фазовом переходе: переход от нормальной к сверхпроводящей фазе сопровождается возрастанием зарядовой плотности в центре элементарной ячейки, причем это возрастание тем больше, чем выше температура перехода в сверхпроводящее состояние, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии.

PACS: 74.62.Yb

Переход кристалла из нормального в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением симметрии электронной подсистемы кристалла, причем распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки должно различаться для сверхпроводящей и обычной фаз и это различие может быть измерено с помощью мессбауэровской спектроскопии путем измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров сверхпроводников.

Мы поставили перед собой задачу: получить доказательство влияния сверхпроводящего фазового перехода на электронную плотность в узлах кристаллической решетки высокотемпературных сверхпровод-

ников $[\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (температура фазового перехода $T_c = 37$ К), $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 22$ К), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ($T_c = 90$ К), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c = 50$ К), $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 90$ К), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 60$ К), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 80$ К), $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ($T_c = 79$ К) и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ ($T_c = 93$ К)], используя данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Zn [1], а также провести расчет изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки в рамках модели Кронига–Пенни и сравнить полученные результаты с данными экспериментальных исследований.

Температурная зависимость S при постоянном давлении P имеет вид [2]:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta I}{\delta \ln V}\right)_T \left(\frac{\delta \ln V}{\delta T}\right)_P + \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P. \quad (1)$$

Первый член в (1) описывает зависимость изомерного сдвига I от объема V , второй член описывает температурную зависимость изомерного сдвига при постоянном объеме (именно этот эффект ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние) и третий член описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка D , причем в дебаевском приближении:

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P = -\frac{3kE_0}{2Mc^2} F\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (2)$$

где E_0 — энергия изомерного перехода, k_0 — постоянная Больцмана, M — масса ядра-зонда, c — скорость света, θ — температура Дебая, $F(T/\theta)$ — функция Дебая.

Алгоритм обработки экспериментальных спектров был следующим: определялось положение центра тяжести спектра S для данного соединения (сверхпроводящего и контрольного, причем в качестве контрольных объектов, для которых не наблюдалось перехода в сверхпроводящее состояние, были выбраны керамики, полученные путем термообработки соответствующих сверхпроводящих образцов) при различных температурах; строились температурные зависимости S для контрольного и сверхпроводящего соединения; для контрольных соединений, согласно формуле (2), определялась температура Дебая; для сверхпроводящего соединения для каждой температуры определялась разность $I = [S - D]$ (здесь D — расчетное значение доплеровского сдвига), строилась

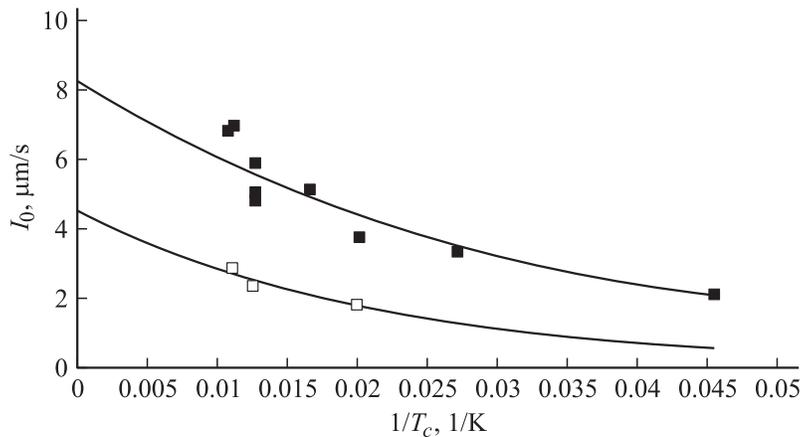


Рис. 1. Экспоненциальная зависимость от T_c^{-1} предельного значения изомерного сдвига I_0 мессбауэровских спектров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах типа Cu(1) (нижняя кривая) и Cu(2) (верхняя кривая) для сверхпроводящих образцов $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ и $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$.

температурная зависимость I и путем экстраполяции этой зависимости на $T \rightarrow 0$ К определялось предельное значение изомерного сдвига I_0 .

Отметим два существенных факта: для сверхпроводящих соединений значение I_0 тем больше, чем выше температура перехода соединения в сверхпроводящее состояние; для сверхпроводящих соединений, включающих две позиции меди, величина I_0 больше для узлов Cu(2) по сравнению с узлами Cu(1). На рис. 1 приведены зависимости $I_0(T_c^{-1})$ для узлов меди Cu(1) и Cu(2) для случая экспоненциальной аппроксимирующей функции.

Величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров ^{67}Zn непосредственно связана с изменением электронной плотности на ядрах ^{67}Zn

$$I = \alpha / \Delta\rho,$$

(здесь $\Delta\rho$ — разность релятивистских электронных плотностей на ядрах ^{67}Zn в нормальном и сверхпроводящем образцах, α — калибровочная постоянная изотопа ^{67}Zn), причем величины I_0 характеризуют

электронную плотность, создаваемую бозе-конденсатом в условиях, когда все электроны проводимости находятся в составе бозе-конденсата куперовских пар. Таким образом, следует сделать вывод: зависимости $I_0(T_c^{-1})$ на рис. 1 свидетельствуют, что с ростом T_c возрастает величина $\Delta\rho$ и это отражает факт возрастания электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при переходе от несверхпроводящей к сверхпроводящей фазе.

Зависимость $\Delta\rho$ от T_c возникает вследствие того, что изменение электронной плотности при сверхпроводящем переходе должно зависеть от размера куперовских пар. Действительно, стандартная корреляционная длина ξ_0 („размер“) куперовской пары при $T \rightarrow 0\text{ K}$ в теории БКШ определяется как $\xi_0 \sim T_c^{-1}$, и поэтому на рис. 1 приведена зависимость I_0 от ξ_0 . Видно, что эта зависимость носит экспоненциальный характер как для узлов типа Cu(1), так и для узлов типа Cu(2):

$$I_0(\mu\text{m/s}) = [4.5 \pm 0.4] \exp\left[-\frac{47(\text{K})}{T_c(\text{K})}\right] \text{ для узлов Cu(1),}$$

$$I_0(\mu\text{m/s}) = [8.2 \pm 0.4] \exp\left[-\frac{31(\text{K})}{T_c(\text{K})}\right] \text{ для узлов Cu(2).}$$

Оказалось, что максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе составляет для узлов Cu(1) $\Delta\rho = 0.10(1)\text{ at.u.}$ и для узлов Cu(2) $\Delta\rho = 0.18(1)\text{ at.u.}$ и эти величины соответствуют минимально возможным „размерам“ куперовской пары ξ_0^{min} в подрешетках Cu(1) и Cu(2). Существование минимального „размера“ куперовских пар связано с невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами, меньшим некоторой критической длины. Если считать, что в области малых ξ_0 имеет место соотношение $\Delta\rho^2 \sim \xi_0^{-3}$, то получим $\xi_0^{\text{min}} \sim 5\text{ \AA}$ для подрешетки Cu(1) и $\xi_0^{\text{min}} \sim 2.5\text{ \AA}$ для подрешетки Cu(2). Эти величины согласуются с общепринятыми значениями $\xi_0^{\text{min}} \sim (0.5-30)\text{ \AA}$.

Для подтверждения сделанных выводов мы провели расчеты изменения электронной плотности в узлах одномерной кристаллической решетки Кронига–Пенни при сверхпроводящем фазовом переходе. Задавались следующие параметры: число атомов в периодической структуре N , постоянная решетки a , безразмерный параметр взаимодействия

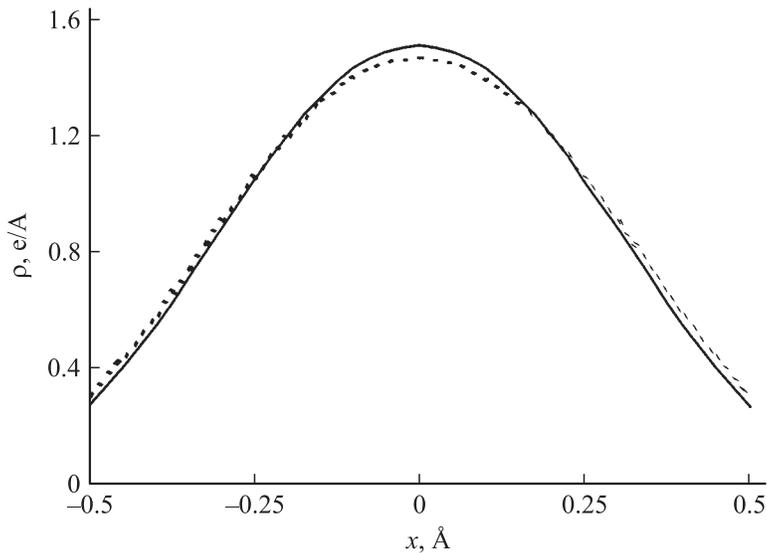


Рис. 2. Зависимости электронной плотности от расстояния от центра элементарной ячейки для обычной (штриховая линия) и сверхпроводящей (сплошная линия) фаз.

электрона и решетки $P = \frac{\beta^2 ab}{2}$ (здесь $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$, b — ширина потенциального барьера между ямами, V_0 — высота потенциального барьера, m — масса электрона, E — энергия, \hbar — постоянная Планка), отношение уровня Ферми ε_f к матричному элементу межэлектронного парного взаимодействия g ($\eta = \frac{\varepsilon_f}{g}$), диапазон энергетических уровней, в котором следует учитывать притяжение электронов друг к другу, δk .

На рис. 2 приведены зависимости $\rho_F(x)$ и $\rho_B(x)$ для случая $N = 500$, $a = 1 \text{ \AA}$, $P = 4$, $\xi = 3.2$ и $\delta k = \frac{2\pi}{a} \frac{80}{N}$. Видно, что переход от нормальной к сверхпроводящей фазе сопровождается возрастанием зарядовой плотности в центре элементарной ячейки, где методом мессбауэровской спектроскопии измеряется зарядовая плотность. Естественно, на периферии элементарной ячейки зарядовая плотность уменьшается при переходе от нормальной к сверхпроводящей фазе.

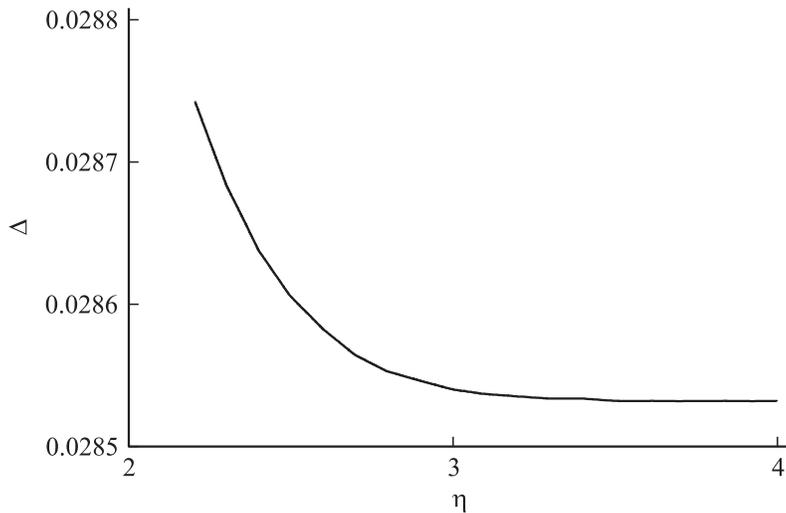


Рис. 3. Зависимость относительной разности электронной плотности в центре элементарной ячейки для сверхпроводящей и нормальной фаз χ от отношения уровня Ферми к матричному элементу межэлектронного парного взаимодействия ξ .

На рис. 3 приведена зависимость относительной разности электронной плотности в центре элементарной ячейки для сверхпроводящей $\rho_B(0)$ и нормальной фаз $\rho_F(0)$ от η . Видно, что уменьшение η (т.е. переход к фазам с более высокими значениями T_c) сопровождается возрастанием величины $\Delta = \frac{\rho_B(0) - \rho_F(0)}{\rho_F(0)}$, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии.

Авторы признательны проф. П.П. Серегину за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Серегин Н.П., Степанова Т.Р., Кожанова Ю.В., Волков В.П., Серегин П.П., Троицкая Н.Н. // ФТП. 2003. Т. 37. С. 830.
- [2] Надь Д. // Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Ред. А. Вертеш и Д. Надь. М.: Мир, 1998. С. 11.