

## Изменение электронной плотности на ядрах $^{67}\text{Zn}$ 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  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) 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,  $\theta$  — 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  $^{119}\text{Sn}$  для классического сверхпроводника  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  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  $^{57}\text{Fe}$  [4] и предприняты попытки экспериментального обнаружения такого влияния для примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  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  $\Delta$  — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах,  $G = \hbar/\tau_0$  — естественная ширина ядерного уровня,  $\tau_0$  — среднее время жизни ядерного уровня), которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  в решетках металлооксидов меди при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ): для  $^{67}\text{Zn}$   $\Delta/2G \sim 200$  и возможно введение материнского изотопа  $^{67}\text{Cu}$  в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп  $^{67}\text{Zn}$  также оказывается в медном узле решетки [8].

В настоящей работе результаты таких исследований приведены для зонда  $^{67}\text{Zn}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

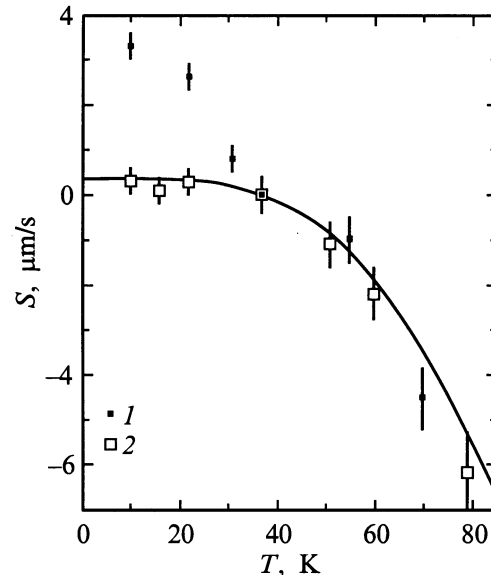
Мессбауэровские источники готовились путем диффузии радиоактивного безносительного  $^{67}\text{Cu}$  в поликристаллические образцы  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 22\text{ K}$ ),  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 37\text{ K}$ ),  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$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

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

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  $\text{Zn}^{2+}$  градиент электрического поля в ядрах  $^{67}\text{Zn}$  создается только ионами кристаллической решетки, а изменения постоянных решеток в интервале температур  $4.2\text{--}80\text{ K}$  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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 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  $^{67}\text{Zn}$  можно пренебречь, поскольку для выбранного интервала температур он не превышает величины  $0.03\ \mu\text{m/s}$ , а в интервале температур  $10\text{--}80\text{ K}$  для всех исследованных соединений не наблюдается структурных фазовых переходов [9,10].

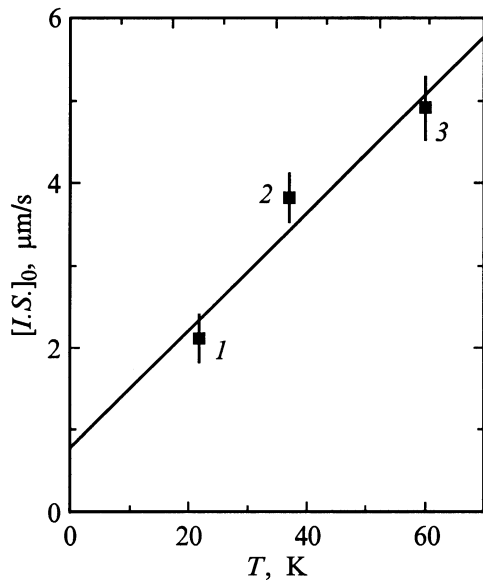


**Рис. 1.** Температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра  $^{67}\text{Zn}$ , измеренная относительно его значения при  $37\text{ K}$ , для  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (1) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (2). Сплошная линия соответствует теоретической температурной зависимости  $S$  для случая доплеровского сдвига второго порядка при  $\theta = 400\text{ K}$ .

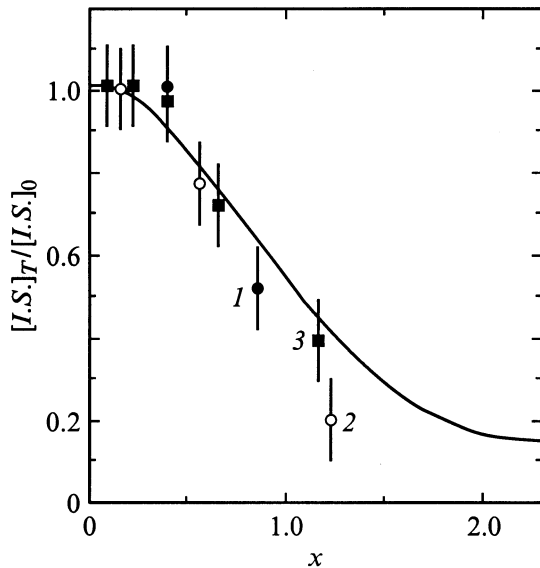
Второй член в (1) описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка. Как видно из рис. 1, экспериментальные данные для контрольных образцов в выбранном температурном интервале удовлетворительно описываются зависимостью (2), рассчитанной для  $\theta \approx 400\text{ K}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Для сверхпроводящих образцов экспериментальные данные при  $T > T_c$  также описываются зависимостью вида (2) для  $\theta \approx 360\text{ K}$  ( $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ),  $400\text{ K}$  ( $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ) и  $260\text{ K}$  ( $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ) (согласно измерениям теплоемкости дебаевские температуры для  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  равны соответственно  $300$  [12],  $420$  [13] и  $270\text{ K}$  [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  $^{67}\text{Zn}$  и, следовательно, о локализации на мессбауэровском зонде электронных пар. Предельные значения величины  $I.S.$  при  $T \rightarrow 0\text{ K}$   $[I.S.]_0 = S_0 - D_0$  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  $^{67}\text{Zn}$ .

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,  $\beta$  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  $\rho$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  (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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$  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  $^{67}\text{Zn}$ . 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  $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) показано, что переход в сверхпроводящее состояние сопровождается перераспределением электронной плотности кристалла, а эмиссионная мессбауэровская спектроскопия  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) 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. Tsymbal, 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. Насрединов, 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. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ФТП **34**, 275 (2000).