

Проблемы наблюдения методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Zn процесса бозе-конденсации в полупроводниках

© С.А. Немов, Н.П. Серегин, С.М. Иркаев*

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

*Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 апреля 2002 г. Принята к печати 4 апреля 2002 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) установлено, что переход в сверхпроводящее состояние приводит к изменению электронной плотности в металлических узлах решеток металлоксидов меди $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_4$. Обнаружена зависимость между изменением электронной плотности и температурой перехода кристалла в сверхпроводящее состояние. Ожидаемое изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn для материалов с температурой фазового перехода менее 10 К оказывается ничтожным. В связи с этим вряд ли возможно надежное наблюдение изменения электронной плотности с использованием спектроскопии на изотопе ^{67}Zn для сверхпроводящего перехода в полупроводниках.

Сверхпроводящие свойства полупроводников достаточно хорошо изучены и их максимальная критическая температура T_c достигает значений нескольких десятых долей Кельвина [1]. Необычными сверхпроводящими свойствами обладают полупроводники $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$, легированные примесями III группы — In и Tl, создающими резонансные уровни на фоне валентной зоны кристаллов [2]. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.5$) с примесью индия обладают максимальной для полупроводников критической температурой, достигающей 4.2 К [3]. Дополнительный интерес к ним связан с тем, что их свойства во многом аналогичны свойствам высокотемпературных сверхпроводников на основе YBaCuO .

Новым направлением в исследовании свойств сверхпроводящих материалов является изучение свойств бозе-конденсата с помощью эффекта Мессбауэра [4]. В общем случае явление сверхпроводимости связано с образованием бозе-конденсата куперовских пар, который описывается единой когерентной волновой функцией, так что распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки сверхпроводника различно при температурах выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c [5]. Мессбауэровская спектроскопия в принципе позволяет обнаружить процесс бозе-конденсации куперовских пар методом измерения температурной зависимости центра тяжести мессбауэровских спектров сверхпроводников (S) при постоянном давлении P [6]:

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

Рассмотрим правую часть этого равенства. Первый член представляет зависимость изомерного сдвига I от объема V . Вторым членом описывается влияние доплеровского сдвига 2-го порядка D . В дебаевском приближении

он имеет вид [6]

$$\left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P = -\frac{3kE_0F(T/\Theta)}{2Mc^2}, \quad (2)$$

где k — 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 описывает температурную зависимость изомерного сдвига I . Он характеризует изменение электронной плотности на мессбауэровских ядрах

$$I = \alpha \Delta |\Psi(0)|^2. \quad (3)$$

Здесь $\Delta |\Psi(0)|^2$ — разность релятивистских электронных плотностей на исследуемых ядрах в двух образцах, α — постоянная, зависящая от ядерных параметров используемого изотопа. Именно эффект изменения электронной плотности ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние. Для решения этой задачи необходим выбор подходящего физического зонда.

Однако попытки обнаружить процессы бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn для классического сверхпроводника Nb_3Sn не были успешными [7]: экспериментальная зависимость $S(T)$ удовлетворительно описывалась доплеровским сдвигом 2-го порядка, и не было отмечено особенностей в поведении $S(T)$, которые можно было бы приписать изменению изомерного сдвига. Не обнаружено также аномального изменения величины S в мессбауэровских спектрах примесных атомов ^{57}Fe в высокотемпературных сверхпроводниках [8]. Эти факты объясняются малой величиной Δ/G (здесь Δ — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах, G — экспериментальная ширина ядерного уровня), которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Fe и ^{119}Sn не превышает 6.

Очевидно, что для обнаружения бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии необходимо использовать зонд, для которого $\Delta/2G \gg 10$. Выбор объектов для исследования должен также учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда. Эти условия могут быть выполнены для мессбауэровского зонда ^{67}Zn ($\Delta/2G \approx 200$) в решетках металлоксидов меди и халькогенидов свинца. Действительно, при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии ^{67}Cu (^{67}Zn) дочерний изотоп ^{67}Zn оказывается в медном узле решетки металлоксидов меди [4]. При использовании же эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии ^{67}Ga (^{67}Zn) дочерний изотоп ^{67}Zn оказывается в узлах редкоземельного металла металлоксидов меди [4] или в металлической подрешетке халькогенидов свинца [9].

Учитывая отмеченное выше подобие свойств YBaCuO и соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ с резонансными уровнями, экспериментальная проверка высказанных соображений о возможностях мессбауэровской спектроскопии для изучения бозе-конденсации проводилась на образцах YBaCuO .

Мессбауэровские источники готовились путем диффузии радиоактивных безносительных ^{67}Cu и ^{67}Ga в поликристаллические образцы в вакуумированных кварцевых ампулах при 450°C в течение 2 ч. В качестве контрольных образцов, для которых не наблюдается переход в сверхпроводящее состояние, использовались материалы, полученные путем отжига исходных (сверхпроводящих) образцов на воздухе при 600°C в течение 2 ч. Измерение мессбауэровских спектров проводилось на модернизированном промышленном спектрометре МС-2201 с поглотителем ^{67}ZnS . Температура поглотителя была $10 \pm 1\text{ K}$, а температура источника могла меняться в интервале от 10 ± 2 до $90 \pm 2\text{ K}$. Типичные зависимости $S(T)$ приведены на рис. 1.

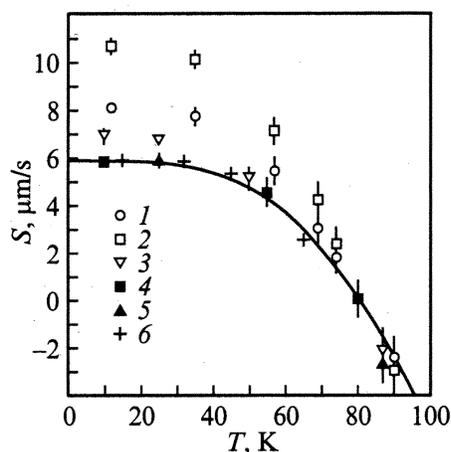


Рис. 1. Температурные зависимости центра тяжести (S) мессбауэровских спектров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах $\text{Cu}(1)$ [1,4], $\text{Cu}(2)$ [2,5], а также Y [3,6], измеренные относительно их значений при 90 К: для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (кривые 1–3) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ (кривые 4–6). Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига 2-го порядка при $\Theta = 400\text{ K}$.

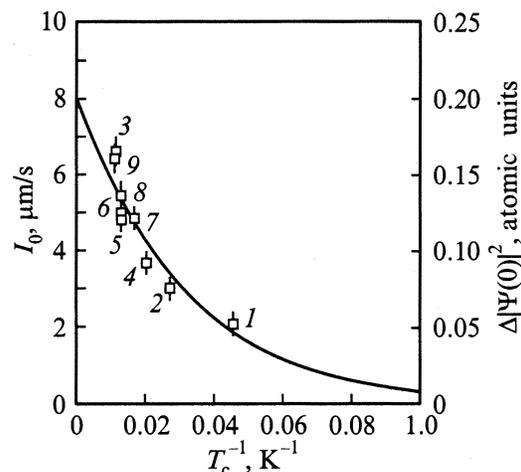


Рис. 2. Зависимости I_0 и $\Delta|\Psi(0)|^2$ от T_c^{-1} . Точками с цифрами представлены данные для: 1 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 2 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, 3 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 4 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, 5 — $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 6 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 7 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 8 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ и 9 — $\text{Cu}(1)$ в $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$. Данные для $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ взяты из работы [2].

Оказалось, что температурная зависимость центра тяжести спектра S , измеренного относительно его значения при T_c , для всех контрольных образцов в температурном интервале 10–90 К хорошо описывается формулой (2), если использовать дебаевские температуры, полученные из измерений теплоемкости [10–13]. Для сверхпроводящих образцов зависимость $S(T)$ при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом 2-го порядка (2), и температуры Дебая остаются неизменными по сравнению с контрольными образцами. Для области температур $T < T_c$ величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из формулы (2), и в выражении (1) следует принимать во внимание температурную зависимость изомерного сдвига.

Для описания наблюдавшегося явления введем предельную величину изомерного сдвига I_0 при $T \rightarrow 0\text{ K}$, определяемую как разность $I_0 = S_0 - D_0$. Здесь S_0 и D_0 — центр тяжести спектра и доплеровский сдвиг спектра при $T \rightarrow 0\text{ K}$ соответственно. Изомерный сдвиг мессбауэровских спектров по соотношению (3) непосредственно связан с изменением электронной плотности на ядрах ^{67}Zn , причем величина I_0 характеризует электронную плотность, создаваемую бозе-конденсатом в условиях, когда все электроны проводимости образовали куперовские пары. При пересчете I_0 в $\Delta|\psi(0)|^2$ мы использовали величину α , взятую из работы [14].

Величины I_0 зависят от природы узла, в котором локализован мессбауэровский зонд: для решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ наибольшая величина I_0 наблюдается для узлов $\text{Cu}(2)$ (6.9 мкм/с), значительно меньшая — для узлов $\text{Cu}(1)$ (2.9 мкм/с) и минимальная — для узлов Y (1.9 мкм/с).

На рис. 2 приведена зависимость $|\Delta|\Psi(0)|^2|$ от T_c^{-1} . С ростом T_c величина $|\Delta|\Psi(0)|^2 = |\Psi_c(0)|^2 - |\Psi_0(0)|^2$ возрастает, что отражает факт возрастания электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при переходе от несверхпроводящей фазы ($|\Psi_0(0)|^2$) к сверхпроводящей ($|\Psi_c(0)|^2$). Зависимость $|\Delta|\Psi(0)|^2$ от T_c может быть понята, если учесть, что стандартная корреляционная длина ξ_0 („размер“ куперовской пары при $T \rightarrow 0$ К) для анизотропных сверхпроводников определяется как $\xi_0 \propto T_c^{-1}$, и, таким образом, на рис. 2 отражены зависимости I_0 и $|\Delta|\Psi(0)|^2$ от стандартной корреляционной длины ξ_0 . Зависимость $|\Delta|\Psi(0)|^2 = f(1/T_c)$ носит экспоненциальный характер:

$$|\Delta|\Psi(0)|^2 = 0.2 \exp[-31.4/T_c],$$

где величина $|\Psi(0)|^2$ измеряется в атомных единицах (ат.ед.).

Видно, что максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе составляет $|\Delta|\Psi(0)|^2 = 0.2$ ат.ед. и оно соответствует минимально возможному „размеру“ куперовской пары ξ_0^{\min} . Существование такого минимального размера связано, по-видимому, с физической невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами меньшим некоторой критической длины. Оценку ξ_0^{\min} можно провести, если учесть, что полная „локализация“ куперовской пары на мессбауэровском зонде ^{67}Zn (процесс $3d^{10} \rightarrow 3d^{10}4s^2$ и размер куперовской пары определяется атомным радиусом иона Zn^{2+} $R \approx 0.83$ Å) должна привести к возрастанию изомерного сдвига на величину ~ 180 мкм/с (переход от ZnF_2 к Zn) [14], т.е. к возрастанию электронной плотности примерно на 4.5 ат.ед. Следовательно, принимая в области малых ξ_0 зависимость $|\Delta|\Psi(0)|^2 \propto \xi_0^{-3}$, получим $\xi_0^{\min} \approx 2.5$ Å, что согласуется с общепринятыми значениями $\xi_0^{\min} \approx 0.5\text{--}30$ Å [15].

Существенно, что если „размер“ куперовской пары велик (значительно больше атомного масштаба), то изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn ничтожно, и вряд ли возможно надежное наблюдение изменения электронной плотности для материалов с температурами фазового перехода $T_c < 10$ К при использовании спектроскопии на изотопе ^{67}Zn .

Таким образом, установлено, что переход в сверхпроводящее состояние приводит к изменению электронной плотности в металлических узлах решеток металлооксида меди, причем существует экспериментально измеримая зависимость между изменением электронной плотности и температурой перехода кристалла в сверхпроводящее состояние. Ожидаемое изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn для материалов с $T_c < 10$ К оказывается ничтожным и поэтому вряд ли возможно надежное наблюдение изменения электронной плотности с использованием спектроскопии на изотопе ^{67}Zn для сверхпроводящего перехода в полупроводниках на основе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}:\text{In}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (грант Е-00-3.4-42) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 02-02-17306).

Список литературы

- [1] М. Коэн, Г. Глэдстоун, М. Йенсен, Дж. Шриффер. *Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов* (М., Мир, 1972).
- [2] С.А. Немов, Ю.И. Равич. УФН, **168**, 817 (1998).
- [3] R.V. Parfeniev, D.V. Shamshur, M.F. Shakhov. J. Alloys Compd., **219**, 313 (1995).
- [4] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ЖЭТФ, **118**, 1421 (2000).
- [5] Дж. Шриффер. *Теория сверхпроводимости* (М., Мир, 1965).
- [6] Д. Надь. В кн.: *Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов*, под ред. А. Вергеш, Д. Надь (М., Мир, 1998) с. 11.
- [7] J.S. Shier, R.D. Taylor. Phys. Rev., **174**, 346 (1968).
- [8] Yun-Bo Wang, Guo-Hui Cao, Yang Li, Xin Ju, Long Wei, Wei-Fang Wu. Physica C, **282–287**, 1087 (1997).
- [9] С.А. Немов, Н.П. Серегин. ФТП, **36** (8), 914 (2002).
- [10] T. Sasaki, N. Kobayashi, O. Nakatsu, T. Matsuhira, A. Tokima, M. Kikuchi, Y. Syono, Y. Muoto. Physica C, **153–155**, 1012 (1988).
- [11] H.M. Ledbetter, S.A. Kim, R.B. Goldfarb. Phys. Rev. B, **39**, 9689 (1989).
- [12] A. Junod, T. Craf, D. Sanchez, G. Triscone, J. Muller. Physica C, **165/166**, 1335 (1990).
- [13] S.J. Collocott, R. Driver, C. Audrikidis, F. Pavese. Physica C, **156**, 292 (1989).
- [14] A. Svane, E. Antoncik. Phys. Rev. B, **34**, 1944 (1986).
- [15] *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д.М. Гинзберг (М., Мир, 1990).

Редактор Т.А. Полянская

Possibility of observing the process Bose-condensation in semiconductors by the method of Mössbauer spectroscopy

S.A. Nemov, N.P. Seregin, S.M. Irkaev*

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia
*Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

Abstract It has been determined by means of the emission Mössbauer spectroscopy on the ^{67}Cu (^{67}Zn) and ^{67}Ga (^{67}Zn) isotopes that the transition to the superconducting state leads to the change of the electronic density in the metal sites of the copper metal-oxides lattices ($\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_4$); moreover, there is a correlation between the change of the electronic density and the temperature of the crystal transition into the superconducting state. Expected change of the electronic density of the ^{67}Zn nuclei for materials with the temperature of phase transition less than 10 K turns out to be negligibly small and it is hardly possible to observe the change of the electronic density by means of the spectroscopy on the ^{67}Zn isotope for the superconducting transition in semiconductors.