

## Изменение электронной плотности при сверхпроводящем фазовом переходе в $\text{Nb}_3\text{Al}$

© С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, Н.Н. Троицкая, В.П. Волков, Н.П. Серегин\*, В.Ф. Шамрай\*\*

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

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

\*\* Институт металлургии Российской академии наук,  
117911 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 20 мая 2003 г.)

Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{73}\text{Ge}$  исследовано изменение электронной плотности при сверхпроводящем фазовом переходе в классическом сверхпроводнике  $\text{Nb}_3\text{Al}$  с критической температурой  $T_c = 18.6$  К. Сравнение полученных данных с аналогичными данными для изотопа  $^{67}\text{Zn}$  в решетках высокотемпературных сверхпроводников показало, что наблюдается корреляция между изменением электронной плотности на ядрах мессбауэровских зондов и величиной  $T_c$ . Предполагается, что эта корреляция отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

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. Одним из наиболее эффективных методов обнаружения такого изменения электронной плотности является мессбауэровская спектроскопия.

Экспериментальное исследование процесса образования куперовских пар и их Бозе-конденсации методом мессбауэровской спектроскопии основано на измерении температурной зависимости центра тяжести мессбауэровского спектра зонда в области температур выше и ниже температуры перехода в сверхпроводящее состояние: для нормальной фазы эта зависимость определяется только релятивистским доплеровским сдвигом, тогда как для сверхпроводящей фазы основной вклад вносит процесс образования куперовских пар и их Бозе-конденсация, приводящие к перераспределению электронной плотности в кристалле и, как следствие, к изменению электронной плотности на исследуемом ядре.

Однако попытки обнаружить процесс образования куперовских пар и их Бозе-конденсацию как в классических (типа  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  [2]), так и в высокотемпературных сверхпроводниках (типа  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [3]) методом измерения температурной зависимости центра тяжести мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{57}\text{Fe}$  не были успешными, что объясняется малой разрешающей способностью мессбауэровской спектроскопии на указанных изотопах. В связи с этим для определения изменения электронной плотности в процессе сверх-

проводящего перехода было предложено использовать эмиссионную мессбауэровскую спектроскопию (ЭМС) на зонде  $^{67}\text{Zn}$  [4]: этот изотоп имеет рекордно высокую разрешающую способность (превышающую разрешающую способность изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  по крайней мере в 200 раз), а с помощью материнских изотопов ( $^{67}\text{Cu}$ ,  $^{67}\text{Ga}$ ) зонд  $^{67}\text{Zn}$  может быть введен в различные подрешетки сверхпроводников.

Для широкого круга высокотемпературных сверхпроводников методом ЭМС на изотопах  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) было показано, что наблюдаемое изменение электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  зависит как от температуры измерения (вследствие температурной зависимости плотности сверхпроводящих электронов), так и от температуры фазового перехода  $T_c$  (проявляется зависимость изменения электронной плотности от эффективного размера куперовской пары) [5]. Последнее обстоятельство создает определенные препятствия для наблюдения изменения электронной плотности методом ЭМС на изотопе  $^{67}\text{Zn}$  в сверхпроводниках, имеющих температуру фазового перехода ниже 20 К. Именно поэтому для исследования процесса Бозе-конденсации куперовских пар в таких материалах была предложена ЭМС на изотопе  $^{73}\text{Ge}$  [6]: разрешающая способность этого изотопа превышает разрешающую способность изотопов  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  по крайней мере в 2000 раз.

В настоящей работе приводятся результаты исследования изменения электронной плотности при сверхпроводящем фазовом переходе в классическом сверхпроводнике  $\text{Nb}_3\text{Al}$  ( $T_c = 18.6$  К) методом ЭМС на изотопе  $^{73}\text{As}$ ( $^{73}\text{Ge}$ ). При этом предполагалось, что материнские атомы мышьяка изoeлектронно замещают атомы ниобия в решетке  $\text{Nb}_3\text{Al}$ , так что дочерний изотоп  $^{73}\text{Ge}$  также стабилизируется в подрешетке ниобия.

Соединение Nb<sub>3</sub>Al — классический сверхпроводник, образуется инконгруэнтно при температуре ~ 2300 К; на диаграмме состояния ему соответствует широкая область однородности (от 21.2 до 23.4 at.% алюминия) [7]. Кристаллизуется это соединение в структурном типе A15 (в элементарной ячейке структурно-эквивалентные позиции 2(*a*) заняты атомами алюминия, а атомы ниобия размещаются в позициях 6(*c*)), при этом атомы ниобия образуют цепочки, пронизывающие кристаллическую решетку.

Синтез образцов проводился методом плавки во взвешенном состоянии. Шихта составлялась из металлических ниобия (99.9%) и алюминия (99.999%). Поскольку известно, что высокое значение  $T_c$  для соединения Nb<sub>3</sub>Al реализуется только после низкотемпературного отжига [7], гомогенизирующий отжиг слитков осуществлялся в два этапа: вначале при 1820 К (в течение 5 h), а затем при 970 К (в течение 100 h). Химический анализ образцов на содержание алюминия проводился атомно-абсорбционным методом. Температура сверхпроводящего фазового перехода определялась по изменению индуктивности измерительной катушки, в которую помещался образец. Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с медным излучением и графитовым кристаллом-монокроматором пучка. Поскольку температура сверхпроводящего перехода  $T_c$  зависит от концентрации алюминия и наивысшее значение  $T_c$  достигается для сплавов с максимальным содержанием алюминия [7], для исследований был выбран состав с содержанием компонентов 75.5 at.% Nb, 24.5 at.% Al и  $T_c = 18.6$  К.

Радиоактивный изотоп <sup>73</sup>As получался по реакции <sup>74</sup>Ge(*p*, 2n)<sup>73</sup>As с последующим выделением безносительного препарата <sup>73</sup>As по методике, основанной на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов: облученная протонами монокристаллическая пленка германия (содержащая ~ 98% изотопа <sup>74</sup>Ge) выдерживалась в течение трех месяцев (для уменьшения содержания в ней радиоактивного <sup>74</sup>As), помещалась в вакуированную кварцевую ампулу и ее конец, содержащий мишень, нагревался при 900 К. После этой операции ~ 80% атомов <sup>73</sup>As оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы, и безносительный препарат <sup>73</sup>As смывался раствором азотной кислоты.

Материнский изотоп <sup>73</sup>As вводился в состав соединения Nb<sub>3</sub>Al методом диффузионного легирования в процессе дополнительного низкотемпературного гомогенизирующего отжига. Мессбауэровские спектры <sup>73</sup>Ge измерялись на промышленном спектрометре МС-2201 с поглотителем в виде монокристаллического <sup>73</sup>Ge (обогащение по изотопу <sup>73</sup>Ge составляло ~ 90%), причем температура источника менялась в интервале 4.2–300 К, тогда как температура поглотителя была 297 К. Все спектры представляли собой одиночные линии, центр тяжести которых заметно изменялся с температурой (рис. 1).

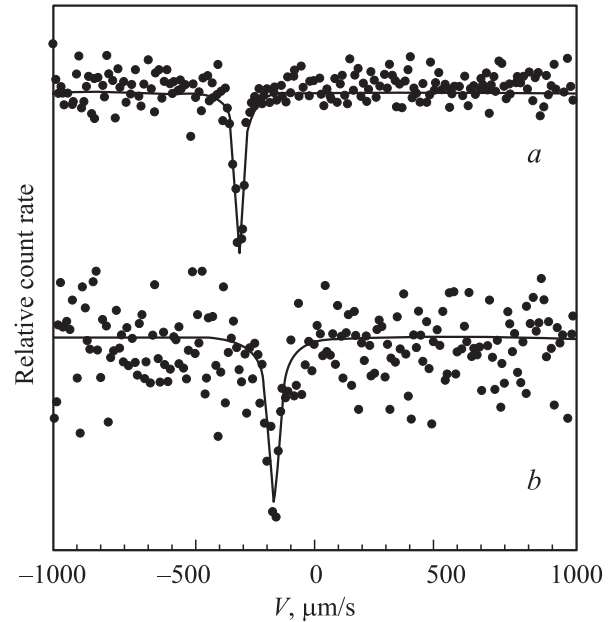


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры Nb<sub>3</sub>Al: <sup>73</sup>As при 297 (*a*) и 4.2 К (*b*).

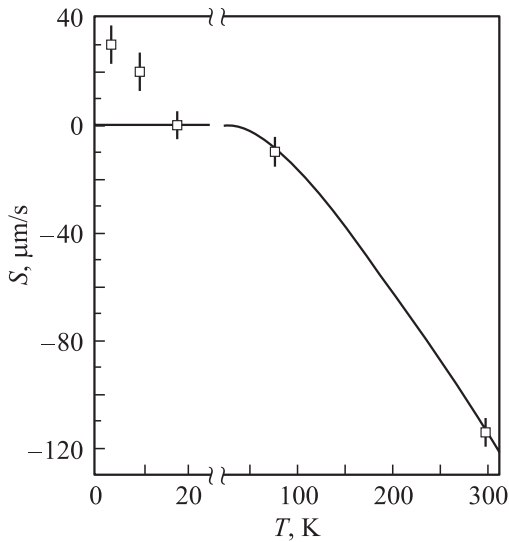
Температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра при постоянном давлении  $P$  определяется формулой [5]

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

В (1) первый член представляет зависимость изомерного сдвига  $I$  от объема  $V$  (он проявляется только при структурных фазовых переходах); второй член представляет температурную зависимость релятивистского доплеровского сдвига  $D$ ; и наконец, третий описывает температурную зависимость изомерного сдвига (появление именно этого члена вызвано изменением электронной плотности на мессбауэровских ядрах, которое ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние). В дебаевском приближении температурная зависимость доплеровского сдвига имеет вид [5]

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

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $E_0$  — энергия изомерного перехода,  $M$  — масса ядра-зонда,  $c$  — скорость света в вакууме,  $\theta$  — температура Дебая,  $F(T/\theta)$  — функция Дебая. Отметим, что, хотя модель Дебая применима для объяснения колебательных свойств только примитивных решеток, формула (2) удовлетворительно описывает и экспериментальные зависимости  $S(T)$  для сложных в кристаллохимическом отношении соединений [5]. Данное обстоятельство объясняется тем, что температурная зависимость доплеровского сдвига определяется преимущественно коротковолновой областью фононного спектра, которая хорошо описывается дебаевской моделью.



**Рис. 2.** Температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра  $\text{Nb}_3\text{Al}:\text{}^{73}\text{As}$ . Сплошная линия — температурная зависимость релятивистского доплеровского сдвига в дебаевском приближении для температуры Дебая 300 К.

Зависимость  $S(T)$  для примесных атомов  $^{73}\text{Ge}$  в узлах ниобия решетки  $\text{Nb}_3\text{Al}$  приведена на рис. 2. Видно, что температурная зависимость центра тяжести спектра  $S$ , измеренного относительно его значения при  $T_c$ , в интервале 19–297 К хорошо описывается формулой (2), если использовать дебаевскую температуру 300 К. Иными словами, изменения изомерного сдвига как за счет изменения объема, так и за счет изменения температуры практически не сказываются на зависимости  $S(T)$  в области существования нормального состояния. Поскольку для  $\text{Nb}_3\text{Al}$  в температурном интервале 19–297 К не происходит структурных фазовых переходов, такое поведение  $S(T)$  можно было ожидать.

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 третий член, который описывает температурную зависимость изомерного сдвига.

Согласно теории БКШ [1], в сверхпроводниках конечная доля электронов сконденсирована в „сверхтекучую жидкость“, распространенную на весь кристалл, причем считается, что сверхтекучая жидкость образована из электронных пар, связанных силами поляризации решетки. При нулевой температуре конденсация является полной и все электроны участвуют в формировании сверхтекучей жидкости (хотя конденсация существенно влияет лишь на движение электронов, близких к поверхности Ферми). При увеличении температуры часть электронов „испаряется“ из конденсата и образует „нормальную жидкость“. Когда температура приближается к критическому значению  $T_c$ , доля электронов, находящихся в сверхтекучей жидкости, стремится к нулю и система претерпевает фазовый переход второго рода. Именно эту

картину изменения с температурой доли сверхтекучей жидкости, образованной куперовскими парами, отражает зависимость  $S(T)$  на рис. 2: в области низких температур ( $T \ll T_c$ ) влияние Бозе-конденсата на изменение электронной плотности оказывается максимальным и наблюдается наибольшее отклонение величины  $S$  от значения, рассчитанного по формуле (2), тогда как с ростом температуры (в области сверхпроводящего состояния) доля Бозе-конденсата уменьшается, его влияние на изменение электронной плотности снижается, в результате чего величина  $S$  стремится к значению, ожидаемому в модели Дебая.

Как и в случае ЭМС на изотопе  $^{67}\text{Zn}$ , наблюдается отчетливая корреляция между изменением электронной плотности на ядрах  $^{73}\text{Ge}$  (мерой этого изменения служит величина  $\Delta S = S - D$ , где  $S$  — положение центра тяжести экспериментального спектра при  $T \ll T_c$ ,  $D$  — релятивистский доплеровский сдвиг при той же температуре) и величиной  $T_c$ : для  $T_c = 18.6$  К (соединение  $\text{Nb}_3\text{Al}$ )  $\Delta S = 30 \pm 7 \mu\text{m/s}$ , тогда как для  $T_c \approx 4$  К (сплав  $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{Te}$  [6])  $\Delta S = 15 \pm 5 \mu\text{m/s}$ . Зависимость изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки при сверхпроводящем фазовом переходе от величины  $T_c$  может быть понята, если учесть, что стандартная корреляционная длина  $\xi_0$  („размер“ куперовской пары при  $T \rightarrow 0$  К) для анизотропных сверхпроводников определяется как  $\xi_0 \sim T_c^{-1}$ ; таким образом, указанная зависимость отражает зависимость изменения электронной плотности от стандартной корреляционной длины  $\xi_0$ .

## Список литературы

- [1] Дж. Шриффер. Теория сверхпроводимости. Наука, М. (1970).
- [2] J.S. Shier, R.D. Taylor. Phys. Rev. B **174**, 346 (1968).
- [3] Y. Wu, S. Pradhan, P. Boolchand. Phys. Rev. Lett. **67**, 3184 (1991).
- [4] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. ЖЭТФ **118**, 1421 (2000).
- [5] Н.П. Серегин. ФТТ **45**, 1, 10 (2003).
- [6] С.А. Немов, П.П. Серегин, Ю.В. Кожанова, В.П. Волков, Н.П. Серегин, С.М. Иркаев, Д.В. Шамшур. ФТТ **45**, 11, 1938 (2003).
- [7] В.Ф. Шамрай, А.М. Постников. Металлы **3**, 208 (1977).