

**На правах рукописи**

**Хазем Махмуд Али Дарвиш**

**ИССЛЕДОВАНИЕ БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИИ КУПЕРОВСКИХ  
ПАР В РЕШЕТКАХ МЕТАЛЛОКСИДОВ МЕДИ МЕТОДОМ  
ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**(Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния)**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

**Санкт-Петербург  
2003**

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Серегин Павел Павлович.**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Немов Сергей Александрович**

доктор физико-математических наук, профессор,  
**Иркаев Собир Муллоевич**

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
РАН.

Защита состоится “\_21\_” \_мая\_ 2003 г. в “\_16<sup>00</sup>\_” часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.05 при Санкт-Петербургском государственном политехническом университете по адресу: 195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., д.29. к. II ауд. 265

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Автореферат разослан “\_10\_” \_апреля\_ 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор,

**Титовец Ю. Ф.**

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Явление сверхпроводимости обусловлено возникновением куперовских пар (пространственный масштаб куперовской корреляции составляет  $\sim 10^{-7} - 10^{-4}$  см) и образованием бозе-конденсата, описываемого единой когерентной волновой функцией. 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  $\delta$  мессбауэровских спектров определяется разностью релятивистских электронных плотностей  $\Delta\rho(0)$  на исследуемых ядрах в двух образцах

$$\delta = \alpha \Delta\rho(0) \quad (1)$$

(здесь  $\alpha$  - постоянная, зависящая от ядерных параметров используемого изотопа), то 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:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_P = \left(\frac{d\delta}{d \ln V}\right)_T \left(\frac{d \ln V}{dT}\right)_P + \left(\frac{dD}{dT}\right)_P + \left(\frac{d\delta}{dT}\right)_V \quad (2)$$

Первый член в (2) представляет зависимость изомерного сдвига  $\delta$  от объема  $V$ . Второй член в (2) описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка  $D$  и в дебаевском приближении он имеет вид:

$$D = -E_0(3k_0T/2Mc^2)F(T/\theta), \quad (3)$$

где  $E_0$  - энергия изомерного перехода,  $k_0$  - постоянная Больцмана,  $M$  - масса ядра-зонда,  $c$  - скорость света,  $\theta$  - температура Дебая,  $F(T/\theta)$  - функция Дебая. Наконец, третий член в (2) описывает температурную зависимость изомерного сдвига  $\delta$  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.

Однако попытки обнаружить процесс образования 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: зависимость  $S(T)$  описывалась доплеровским сдвигом второго порядка и вблизи  $T_c$  не отмечалось особенностей в поведении  $S(T)$ . После открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости, была предложена теоретическая модель влияния бозе-конденсации на изомерный

сдвиг мессбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  и предприняты попытки экспериментального обнаружения такого влияния для примесных атомов  $^{57}\text{Fe}$  в типичных представителях высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Однако и в этих случаях не были получены убедительные доказательства влияния бозе-конденсации на изомерный сдвиг мессбауэровских спектров.

Эти факты объясняются малой величиной  $\Delta\delta/2G$  (здесь  $\Delta\delta$  - максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров,  $G$  - естественная ширина ядерного уровня), которая для  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  не превышает 6.

Условия обнаружения куперовских пар методом мессбауэровской спектроскопии (МС) должны быть более благоприятными для случая ВТСП (имеющих минимальный масштаб куперовской корреляции), если используется зонд, для которого  $\Delta\delta/2G \gg 10$ . Выбор объектов исследования должен учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда. Наконец, мессбауэровский зонд должен быть чувствительным к парноэлектронным процессам (т.е. быть двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией).

Анализ литературных данных показывает, что все эти условия выполняются для случая мессбауэровского зонда  $^{67}\text{Zn}$  в решетках металлоксидов меди при использовании эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ): для  $^{67}\text{Zn}$   $\Delta\delta/2G \sim 200$ , возможно введения материнского изотопа  $^{67}\text{Cu}$  в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп  $^{67}\text{Zn}$  также оказывается в медном узле решетки. Наконец, ожидается, что центр  $\text{Zn}^{2+}$  является двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией, хотя однозначных доказательств этому не существует.

### ***Цель работы:***

1. Получить доказательства того, что примесные атомы цинка могут выступать в качестве двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией.
2. Провести обнаружение процессов образования куперовских пар и их бозе-конденсации методом измерения температурной зависимости центра тяжести эмиссионных мессбауэровских спектров для кристаллического зонда  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в решетках  $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ .

### ***Научная новизна:***

1. Показано, что примесные атомы цинка в решетке кристаллического кремния выступают в роли двухэлектронного акцептора с отрицательной корреляционной энергией.
2. Установлено, что для сверхпроводников  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  в области  $T > T_c$  температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) определяется доплеровским сдвигом второго порядка, тогда как в области  $T < T_c$  на величину  $S$  преимущественно влияют процессы образования куперовских

пар и их бозе-конденсация.

3. Для решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  обнаружена пространственная неоднородность электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар.

### ***Положения, выносимые на защиту:***

1. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) является эффективным методом экспериментального исследования процессов перераспределения электронной плотности кристаллов, связанных с образованием куперовских пар и их бозе-конденсацией.
2. Переход вещества в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением пространственного распределения электронной плотности кристалла.
3. Распределение бозе-конденсата по подрешеткам кристалла имеет отчетливо выраженную пространственную неоднородность.

### ***Практическая важность работы***

Диссертационная работа относится к фундаментальным исследованиям и ее результаты имеют принципиальное значение в качестве критерия выбора тех или иных моделей, описывающих явление высокотемпературной сверхпроводимости.

### ***Апробация работы***

Результаты исследований опубликованы в международном журнале, а также докладывались на Пятой Всероссийской научно-технической конференции Ассоциации технических университетов России «Фундаментальные исследования в технических университетах» и Всероссийской научной конференции «Физика полупроводников и полуметаллов ФПП-2002».

### ***Личный вклад автора***

Заключается в обосновании, постановке и организации всех этапов исследования, разработке методик проведения исследований, участии в получении экспериментальных данных, обобщении и анализе полученных результатов.

### ***Финансовая поддержка осуществлялась:***

Министерством образования Российской Федерации, грант Е 00-3.3-42, 2001-2002г.г. («Экспериментальное исследование пространственной неоднородности бозе-конденсата куперовских пар в решетках высокотемпературных сверхпроводников методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии») и Федеральным центром программ «Интеграция, грант N 278-2001 («Создание центра коллективного пользования Биофизика и физика конденсированного состояния»).

### ***Объем работы***

Диссертационная работа изложена на 91 страницах машинопечатного

текста, включает 25 рисунков, 3 таблицы и 75 наименований библиографии.

## **1. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИИ КУПЕРОВСКИХ ПАР В СВЕРХПРОВОДНИКАХ**

Рассмотрены фундаментальные свойства сверхпроводников и основы теории сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера (теория БКШ). Приведены основные параметры мессбауэровских спектров, особенности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии, принципы использования мессбауэровской спектроскопии для исследования процесса образования куперовских пар и их бозе-конденсации в сверхпроводниках. В заключение приводится постановка задачи исследования.

## **2. МЕТОДИКА МЕССБАУЭРОВСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Измерение мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  проводилось на промышленный спектрометр МС-2201 с модернизированной системой движения. Исследуемый образец (мессбауэровский источник) приводился в движение с помощью электродинамического вибратора, управляемого электронной системой. Гамма-кванты проходили через поглотитель и регистрировались детектором, высокое напряжение на который подавалось с высоковольтного блока. Накопление спектра происходило в памяти ЭВМ. В качестве модулятора был выбран пьезоэлектрический преобразователь на основе керамики из цирконат-титаната-свинца. Максимальная развертка по скорости составляла  $\pm 150$  мкм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектру металлического  $^{67}\text{Zn}$  с источником  $^{67}\text{Cu}$  (металл), Стандартным поглотителем в наших экспериментах служил  $^{67}\text{ZnS}$ . Регистрация гамма-квантов осуществлялась полупроводниковым детектором Ge(Li), сенсibilизированным в области 100 кэВ.

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Zn}$  снимались в металлическом криостате с поглотителем  $^{67}\text{ZnS}$ , температура которого для всех спектров была 10(2) К. Температура источника могла меняться в интервале от 10(1) до 60(1) К. Охлаждение источника и поглотителя проводилось потоком холодного гелия, а нагревание источника осуществлялось электрической печью. Температура контролировалась полупроводниковым датчиком. Поверхностная плотность поглотителя по изотопу  $^{67}\text{Zn}$  составляла 1000 мг/см<sup>2</sup>. Аппаратурная ширина спектральной линии составляла 3 мкм/с.

Радиоактивные материнские изотопы  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  получали по реакциям  $^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}(d,n)^{67}\text{Ga}$  и  $^{65}\text{Cu}(\alpha,2n)^{67}\text{Ga}$  с последующим выделением безносительных препаратов материнских изотопов методом “сухой химии”, разработанным С.И.Бондаревским с сотр. Выделение основывалось на большой разнице в летучести атомов мишени и материнских атомов. В использованной схеме отсутствует как стадия растворения облученной мишени, так и многие другие процедуры “мокрой химии”. Это существенно убыстряет процесс выделения, что имеет принципиальное значение при работе с короткоживущими радиоактивными изотопами.

Мессбауэровские источники готовились путем диффузии радиоактивных

безносительных  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  в поликристаллические образцы.

### 3. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ ЦИНКА С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ИЗОТОПЕ $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$

Явление сверхпроводимости обусловлено возникновением куперовских пар и условия обнаружения куперовских пар методом мессбауэровской спектроскопии должны быть наиболее благоприятными для случая, когда мессбауэровский зонд чувствителен к парноэлектронным процессам (т.е. зонд должен быть двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией  $U < 0$ ). В настоящем разделе приводятся результаты, свидетельствующие в пользу того, что примесные атомы цинка в кремнии являются двухэлектронными центрами с отрицательной корреляционной энергией.

Приводится обзор литературы по исследованию примеси цинка в кремнии и делается вывод, что в настоящее время существует две модели, описывающих поведение примесных атомов цинка в кремнии: модель двухэлектронного центра с положительной корреляционной энергией и модель двухэлектронного центра с отрицательной корреляционной энергией. Для выбора между двумя возможными моделями акцепторной примеси цинка в кремнии необходима идентификация центров  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^-$ , определение симметрии их локального окружения, а также экспериментальное определение соотношения концентраций этих центров в зависимости от положения уровня Ферми. В связи с этим актуальным представляется исследование поведения примесных атомов цинка в кремнии методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ : диффузионное введение изотопа  $^{67}\text{Ga}$  в кремний гарантирует стабилизацию как материнского  $^{67}\text{Ga}$ , так и дочернего  $^{67}\text{Zn}$  атомов в положении замещения; варьирование концентрации носителей в исходных образцах кремния позволяет управлять положением уровня Ферми и получать материал с контролируемым соотношением концентраций зарядовых состояний цинка; параметры мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  позволяют надежно определять зарядовое (электронное) состояние атомов цинка, симметрию их локального окружения и соотношение концентраций между различными зарядовыми состояниями цинка.

Легирование кремния галлием проводилось методом диффузии. Были получены три образца: А (уровень Ферми закреплен вблизи вершины валентной зоны и все центры цинка находятся в состоянии  $[\text{Zn}]^0$ ), В (уровень Ферми закреплен вблизи дна зоны проводимости и все центры цинка находятся в состоянии  $[\text{Zn}]^-$ ) и С (либо  $U < 0$  и центры цинка присутствуют в состоянии  $[\text{Zn}]^-$ , либо  $U > 0$  и центры цинка присутствуют в виде  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^-$ ).

Спектры образцов А и В представляли собой одиночные линии, причем переход от дырочного к электронному образцу приводит к сдвигу центра тяжести S спектра в область положительных скоростей, т.е. спектр образца А отвечает нейтральным центрам  $[\text{Zn}]^0$ , а спектр образца В - двукратно

ионизованным центрам  $[^{67}\text{Zn}]^-$  (см. табл.1). Возрастание S при переходе от  $[\text{Zn}]^0$  к  $[\text{Zn}]^-$  свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  и, следовательно, о локализации на примесном центре двух электронов.

**Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров (при 4.2К) примесных атомов  $^{67}\text{Cu}$ ( $^{67}\text{Zn}$ ) в кремнии**

Образец	Центр	S, мкм/с	G, мкм/с	Площадь под спектром, %
A: $p=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$[\text{Zn}]^0$	0.0	5.1(5)	100
B: $n=2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$	$[\text{Zn}]^-$	16.3(2)	5.3(5)	100
C: $n=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$	$[\text{Zn}]^0$	1.2(2)	4.8(5)	35(5)
	$[\text{Zn}]^-$	16.1(2)	4.9(5)	65(5)

Примечание: S – центр тяжести спектра, G – ширина спектральной линии.

Спектр образца C представляет собой наложение спектров A и B. Были построены теоретические мессбауэровские спектры  $^{67}\text{Zn}$  для случаев  $U < 0$  и  $U > 0$  и оказалось, что сравнение экспериментальных и расчетных свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров цинка в кремнии величина  $U < 0$ .

Спектры, отвечающие центрам  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^-$ , уширены, что свидетельствует об отличии локальной симметрии примесных атомов цинка от кубической и может интерпретироваться как доказательство "нецентральности" центров цинка в решетке кремния.

Таким образом, примесные атомы цинка в кремнии являются двухэлектронными акцепторными центрами с отрицательной корреляционной энергией, причем локальная симметрия центров  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^-$  не является кубической.

#### **4.ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ КУПЕРОВСКИХ ПАР В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ**

Мессбауэровская спектроскопия позволяет экспериментально измерять электронную плотность в узлах кристаллической решетки и ее изменение при переходе через  $T_c$ . В настоящем разделе результаты таких исследований приведены для зонда  $^{67}\text{Zn}$  в  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 22\text{K}$ ),  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $T_c = 37\text{K}$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  ( $T_c = 60\text{K}$ ) и  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ( $T_c = 80\text{K}$ ). В качестве контрольных объектов, для которых не наблюдается перехода в сверхпроводящее состояние, были выбраны  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ .

Синтез образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.15$ ) проводили по керамической технологии: спекание исходной спрессованной шихты в кислороде при  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, затем проводилось растирание шихты, прессование и отжиг в течение 2 часов. Охлаждение образцов до  $400^\circ\text{C}$  проводилось в режиме "выключенной печи". Шихта составлялась из смеси оксидов меди, лантана и карбонатов бария, стронция и кальция. Радиоактивные изотопы  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$

вводили в исходную шихту в виде соответствующей соли. Все образцы были однофазными, и для  $x = 0.15$  получено  $T_c = 37$  К.

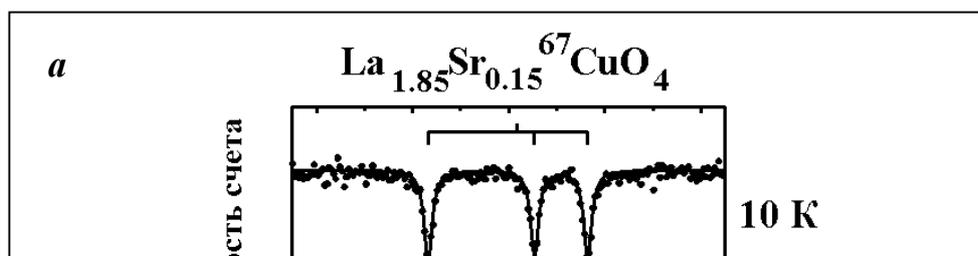
Синтез  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  проводили по керамической технологии из соответствующих оксидов, отжиг прессованной шихты проводили в кислороде при  $1120^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Затем следовало растирание керамики и отжиг при  $950^\circ\text{C}$  в течение 2 часов на воздухе с последующей закалкой шихты до комнатной температуры. Полученные материалы были однофазными. Для  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  получено значение  $T_c = 22$  К. Изотоп  $^{67}\text{Cu}$  вводили в исходную шихту в виде соответствующей соли.

Аналогичным способом была приготовлена закись меди  $^{67}\text{Cu}_2\text{O}$ .

Синтез соединений  $TlBaCaCuO$  и  $BiSrCaCuO$  занимает длительное время и не может быть осуществлен с использованием короткоживущих радиоактивных изотопов меди. Поэтому для приготовления мессбауэровских источников нами был выбран метод диффузионного легирования готовой керамики радиоактивными изотопом  $^{67}\text{Cu}$ : диффузия проводилась при температурах  $500-650^\circ\text{C}$  в течение 2 часов на воздухе. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению величин  $T_c$  [величины  $T_c$  имели значения:  $\sim 60$  К для  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ,  $< 4.2$  К для  $Tl_2Ba_2CuO_6$ ,  $\sim 80$  К для  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ,  $< 4.2$  К для  $Bi_2Sr_2CuO_6$ ].

Мессбауэровские спектры всех исследованных соединений представляли собой квадрупольные триплеты, изомерный сдвиг которых отвечает ионам  $^{67}\text{Zn}^{2+}$ . Предполагалось, что материнские атомы  $^{67}\text{Cu}$  занимают узлы узла меди, а атомы  $^{67}\text{Ga}$  – узлы лантана (рис. 1a,b).

Для спектров  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4:^{67}\text{Ga}$  предполагалось, что в результате диффузионного легирования материнские атомы  $^{67}\text{Ga}$  занимают узлы лантана. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что, как видно из рис. 2 зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия  $S$  от величины главной компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля для соединений  $RBa_2Cu_3O_7: ^{67}\text{Ga}$ , точка для  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4: ^{67}\text{Ga}$  (наши оригинальные данные) ложится на прямую, проведенную в предположении, что материнские атомы  $^{67}\text{Ga}$  занимают узлы лантана.



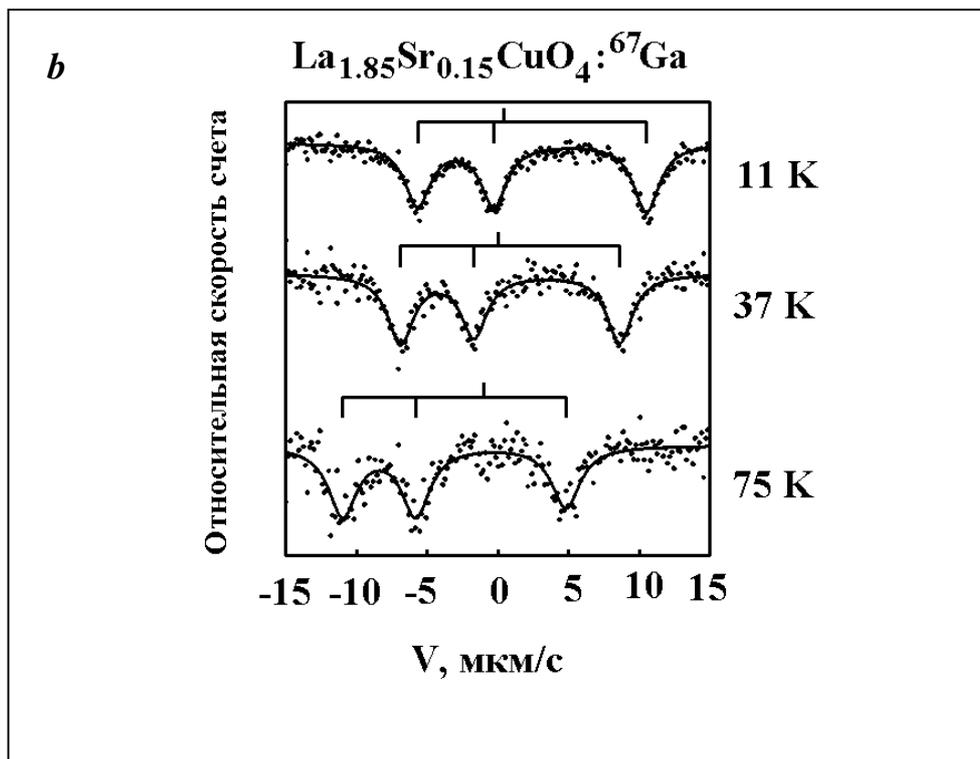


Рис.1. Мессбауэровские спектры  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15} {}^{67}\text{CuO}_4$  (a) и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4: {}^{67}\text{Ga}$  (b).

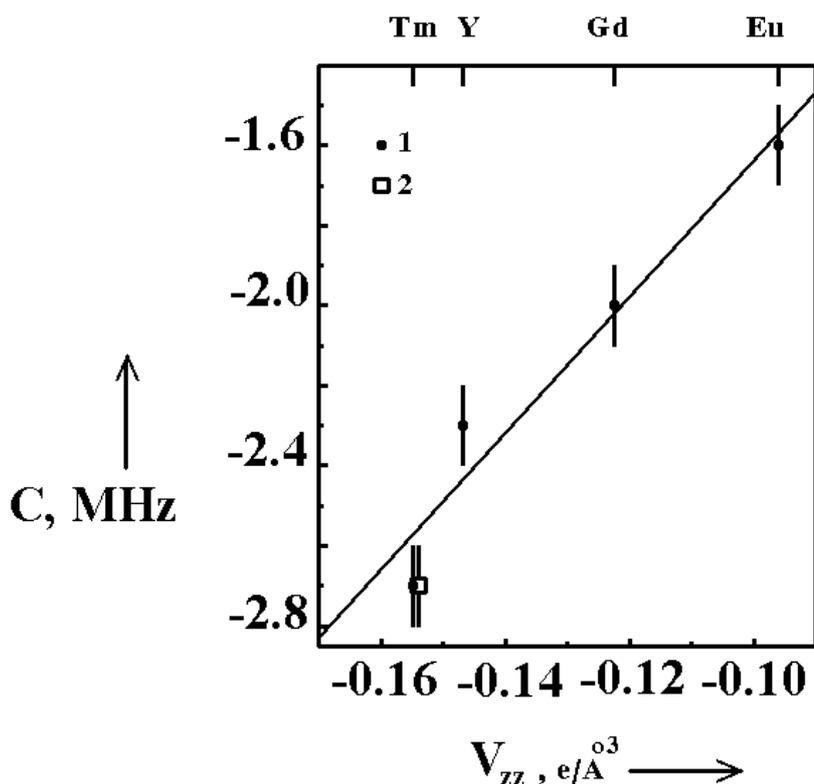


Рис. 2. Зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия  $C$  для узлов редкоземельных металлов [экспериментальные данные, полученные методом ЭМС  $^{67}\text{Ga}$ ( $^{67}\text{Zn}$ )] от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП  $V_{zz}$  в этих же узлах [результаты расчета в приближении точечных зарядов] для  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$ ) [точки 1] Точка 2 представляет аналогичные данные, полученные нами для узлов лантана решетки  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ .

Температурные зависимости центра тяжести спектра  $S$  существенно различаются для контрольных и сверхпроводящих материалов, хотя при переходе через  $T_c$  для всех ВТСП резких скачков в величине  $S$  не наблюдается (см. рис.3). Температурная зависимость  $S$  для рассматриваемых спектров определяется двумя членами: температурной зависимостью доплеровского сдвига второго порядка  $D(T)$  и температурной зависимостью изомерного сдвига  $\delta(T)$ . Экспериментальные данные для контрольных образцов удовлетворительно описываются членом  $D(T)$ . Для сверхпроводящих образцов экспериментальные данные при  $T > T_c$  также описываются членом  $D(T)$ . Однако в области  $T < T_c$  наблюдается отклонение от  $D(T)$  и появление этого отклонения вызвано изменением  $s$ -электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  [температурной зависимости изомерного сдвига  $\delta(T)$ ].

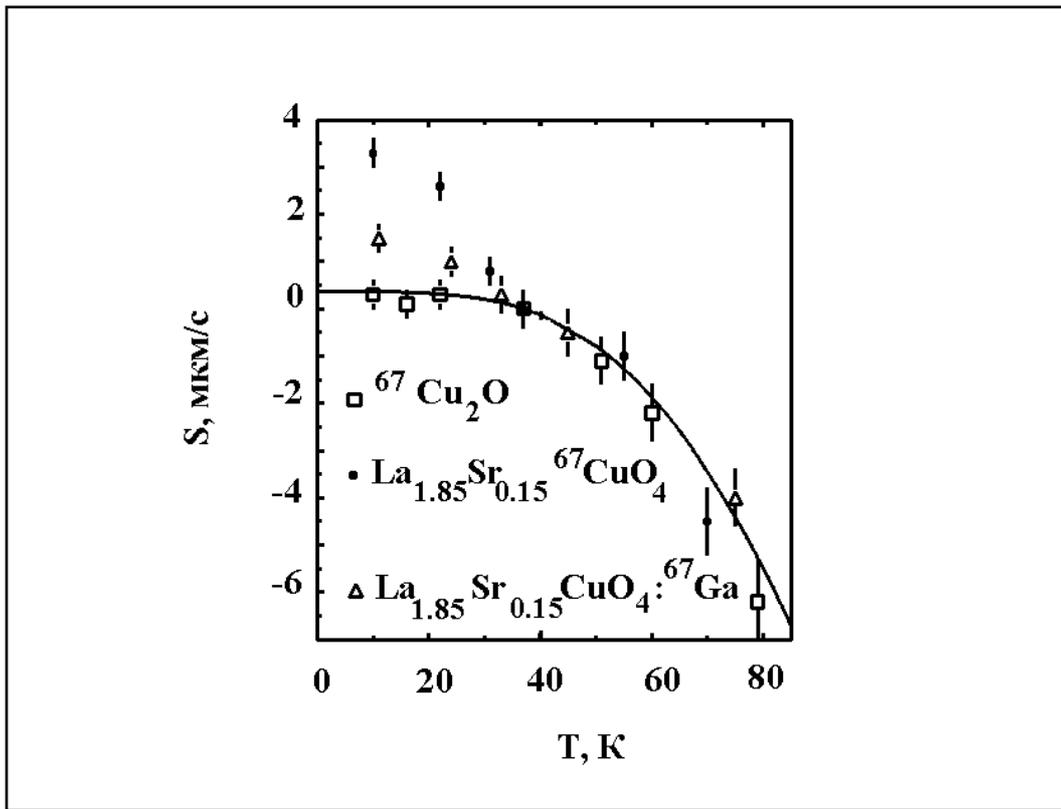
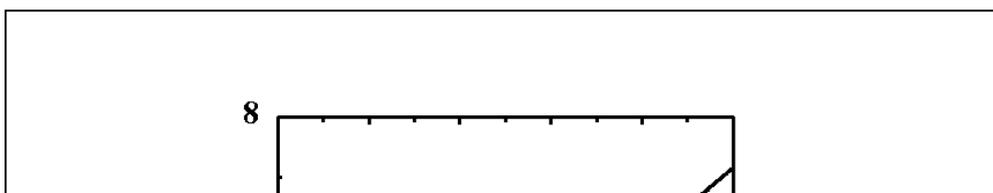


Рис. 3. Температурная зависимость центра тяжести  $S$  мессбауэровского спектра  $^{67}\text{Zn}$ , для  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4: ^{67}\text{Cu}$  и  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4: ^{67}\text{Ga}$ .

Возрастание  $\delta$  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  $\delta$  при  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  ( $\delta_0$ ) зависят от величины  $T_c$ : с ростом  $T_c$  (т.е. с уменьшением радиуса куперовской корреляции) величина  $\delta_0$  возрастает (см. табл.2 и рис.4). Существенно, что величина  $\delta_0$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах лантана существенно меньше, чем величина  $\delta_0$  для центров  $^{67}\text{Zn}^{2+}$  в узлах меди - это является следствием пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар.

Таблица 2. Величины  $\delta_0 = S_0 - D_0$

Соединение	$T_c, \text{ K}$	$\delta_0, \text{ мм/с}$
$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	22	2.1(3)
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	37	3.0(3)
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	60	4.9(4)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	80	5.7(4)



**Рис.4. Зависимость  $\delta_0 = S_0 - D_0$  от  $T_c$**

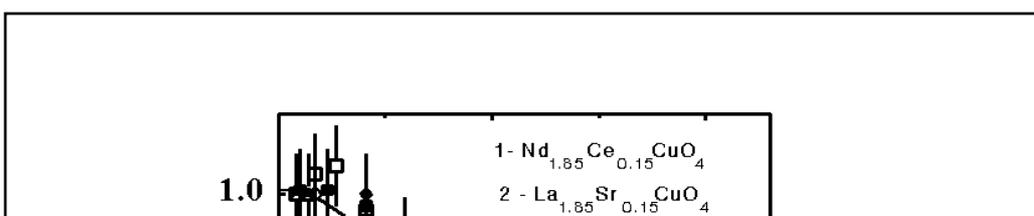
В общем случае температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов  $\rho(T)$  в теории БКШ может быть записана

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

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  $\rho(T) \sim \delta_T / \delta_0$ . Поэтому на рис.5 приведена теоретическая зависимость  $\rho$  от параметра  $x = 1.76(k_0 T / \Delta)$  [здесь  $k_0$  - постоянная Больцмана,  $\Delta = 3.06 \cdot k_0 (T_c (T_c - T))^{1/2}$  - энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника] вместе с нашими данными по зависимости  $\delta_T / \delta_0$  от параметра  $x$ . Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин.

Таким образом, для соединений  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ ,  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$  и  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  методом ЭМС  $^{67}Cu$  ( $^{67}Zn$ ) показано, что переход в сверхпроводящее состояние сопровождается перераспределением электронной плотности кристалла, а эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопах  $^{67}Cu$  ( $^{67}Zn$ ) и  $^{67}Ga$  ( $^{67}Zn$ ) является эффективным методом исследования процесса бозе-конденсации куперовских пар.



**Рис.5. Зависимость  $\delta_T/\delta_0$  от параметра  $x = 1.76(kT/\Delta)$ . Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра  $x$**

В заключение автор выражает признательность своему научному руководителю профессору Серегину П.П. за его постоянный интерес к работе, а также профессору Ф.С.Насредину за советы и доброжелательную критику. Автор глубоко благодарен своему научному консультанту кандидату физ-мат. наук Серегину Н.П., под непосредственным руководством которого были выполнены исследования, результаты которого составляют основу диссертационной работы.

### **ВЫВОДЫ**

1. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$  проведено исследование состояния примесных атомов цинка введенных кремнии методом диффузионного легирования:
  - Спектр дырочных образцов, в которых уровень Ферми закреплен вблизи вершины валентной зоны, отвечает нейтральным центрам  $[\text{Zn}]^0$ , а спектр электронных образцов, в которых уровень Ферми закреплен вблизи дна зоны проводимости - двукратно ионизованным центрам  $[\text{Zn}]^-$ .
  - Возрастание величины центра тяжести мессбауэровских спектров  $S$  при переходе от  $[\text{Zn}]^0$  к  $[\text{Zn}]^-$  свидетельствует о возрастании электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  и, следовательно, о локализации на примесном центре двух электронов.
  - Уширение экспериментальных спектров центров  $[\text{Zn}]^0$  и  $[\text{Zn}]^-$  интерпретируется как отличием локальной симметрии центров цинка от кубической.

- Спектр частично компенсированных образцов представляет собой наложение спектров  $[Zn]^0$  и  $[Zn]^-$ : сравнение экспериментальных и расчетных мессбауэровских спектров свидетельствует в пользу того, что для двухэлектронных центров цинка в кремнии величина корреляционной энергии  $U < 0$ , а примесные атомы цинка в кремнии являются двухэлектронными акцепторными центрами с отрицательной корреляционной энергией.
2. Проведено исследование процесса образования куперовских пар и их бозе-конденсации с помощью мессбауэровского зонда  $^{67}Zn$  в решетках высокотемпературных сверхпроводников  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ ,  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  и  $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ . В качестве контрольных объектов были выбраны  $Cu_2O$ ,  $Tl_2Ba_2CuO_6$  и  $Bi_2Sr_2CuO_6$ :
- Мессбауэровские спектры всех исследованных соединений представляли собой квадрупольные триплеты, изомерный сдвиг которых отвечает ионам  $^{67}Zn^{2+}$ : материнские атомы  $^{67}Cu$  занимают узлы узла меди, а атомы  $^{67}Ga$  – узлы лантана.
  - Температурная зависимость  $S$  для рассматриваемых спектров определяется температурной зависимостью доплеровского сдвига второго порядка  $D(T)$  и температурной зависимостью изомерного сдвига  $\delta(T)$ .
  - Температурные зависимости центра тяжести спектра  $S$  существенно различаются для контрольных и сверхпроводящих материалов, хотя при переходе через  $T_c$  для всех ВТСП резких скачков в величине  $S$  не наблюдается.
  - Экспериментальные данные для контрольных образцов удовлетворительно описываются членом  $D(T)$ ; для сверхпроводящих образцов экспериментальные данные при  $T > T_c$  также описываются членом  $D(T)$ , однако в области  $T < T_c$  наблюдается отклонение от  $D(T)$  [из-за температурной зависимости изомерного сдвига  $\delta(T)$ ] и появление этого отклонения вызвано изменением  $s$ -электронной плотности на ядрах  $^{67}Zn$ .
  - Возрастание изомерного сдвига 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. Иными словами, переход вещества в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением пространственного распределения электронной плотности кристалла.
  - Предельные значения величины  $\delta$  при  $T \rightarrow 0$  К ( $\delta_0$ ) зависят от величины  $T_c$ : с ростом  $T_c$  (т.е. с уменьшением радиуса куперовской корреляции) величина  $\delta_0$  возрастает.
  - Величина  $\delta_0$  для центров  $^{67}Zn^{2+}$  в узлах лантана существенно меньше, чем величина  $\delta_0$  для центров  $^{67}Zn^{2+}$  в узлах меди - это является следствием пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар. Иными словами распределение бозе-конденсата по подрешеткам кристалла имеет отчетливо выраженную пространственную неоднородность.

3. Наблюдается хорошее согласие теоретической (модель БКШ) и экспериментальной (наши данные) температурной зависимости эффективной плотности сверхтекучих электронов.

**Результаты исследований изложены в следующих публикациях:**

1. Али Х.М., Волков В.П., Гордеев О.А., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П.П. Обнаружение бозе-конденсации в высокотемпературных сверхпроводниках методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. Материалы V Всероссийской конференции "Фундаментальные исследования в технических университетах". СПб. 2001. с.122.
2. Али Х.М., Гордеев О.А., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П., Тураев Э.Ю., Халиков Б. Мессбауэровское исследование примеси цинка в кремнии. Материалы V Всероссийской конференции "Фундаментальные исследования в технических университетах". СПб. 2001. с.122.
3. Серегин Н.П., Али Х.М., Гордеев О.А., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. Двухэлектронные цинка с отрицательной корреляционной энергией в кремнии. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Физика полупроводников и полуметаллов». СПб. 2002. с.73-75.
4. Серегин Н.П., Али Х.М., Волков В.П., Гордеев О.А., Насрединов Ф.С., Серегин П.П. Экспериментальное обнаружение бозе-конденсации при переходе полуметалл-сверхпроводник методом мессбауэровской спектроскопии. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Физика полупроводников и полуметаллов». СПб. 2002. с.129-131.
5. Seregin Nikita P., Seregin Pavel P., Nasredinov Farit S., Ali Hazem M., Volkov Vladimir P. Experimental observation of Bose condensation in high-temperature superconductors. Fifth International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering. 12-17 June 2001. Proceedings of SPIE. 2002. v.4627. p.80-83.
6. Серегин П.П., Серегин Н.П., Насрединов Ф.С., Али Х.М., Гордеев О.А., Ермолаев А.В. Наблюдение Бозе-конденсации по мессбауэровским спектрам высокотемпературных сверхпроводников. Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2001. Вып. 4. с.82-87.
7. Seregin N.P., Nasredinov F.S., Ali H.M., Gordeev O.A., Saidov Ch.S., Seregin P.P. Spatial distribution of Bose condensate in high-temperature superconductors, determined by emission Mossbauer spectroscopy. J.Phys.:Condens.Matter. 2002. V.14.p.7399-7407.