

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 “_16⁰⁰_” 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 δ мессбауэровских спектров определяется разностью релятивистских электронных плотностей $\Delta\rho(0)$ на исследуемых ядрах в двух образцах

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

(здесь α - 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 δ 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, θ - температура Дебая, $F(T/\theta)$ - функция Дебая. Наконец, третий член в (2) описывает температурную зависимость изомерного сдвига δ 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}Sn для классического сверхпроводника Nb_3Sn 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}Fe и предприняты попытки экспериментального обнаружения такого влияния для примесных атомов ^{57}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}Fe и ^{119}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}Zn в решетках металлоксидов меди при использовании эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС) на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn): для ^{67}Zn $\Delta\delta/2G \sim 200$, возможно введения материнского изотопа ^{67}Cu в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп ^{67}Zn также оказывается в медном узле решетки. Наконец, ожидается, что центр 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 $\text{La}_{2-x}(\text{Sr,Ba})_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 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}Cu (^{67}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}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}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}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 ± 150 мкм/с. Калибровка спектрометра осуществлялась по спектру металлического ^{67}Zn с источником ^{67}Cu (металл), Стандартным поглотителем в наших экспериментах служил ^{67}ZnS . Регистрация гамма-квантов осуществлялась полупроводниковым детектором $\text{Ge}(\text{Li})$, сенсibilизированным в области 100 кэВ.

Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{67}Zn снимались в металлическом криостате с поглотителем ^{67}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}Zn составляла 1000 мг/см². Аппаратурная ширина спектральной линии составляла 3 мкм/с.

Радиоактивные материнские изотопы ^{67}Cu и ^{67}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}Cu и ^{67}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}Ga в кремний гарантирует стабилизацию как материнского ^{67}Ga , так и дочернего ^{67}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}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}Zn и, следовательно, о локализации на примесном центре двух электронов.

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров (при 4.2К) примесных атомов ^{67}Cu (^{67}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}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}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 Cu_2O , $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 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°C в течение 2 часов, затем проводилось растирание шихты, прессование и отжиг в течение 2 часов. Охлаждение образцов до 400°C проводилось в режиме "выключенной печи". Шихта составлялась из смеси оксидов меди, лантана и карбонатов бария, стронция и кальция. Радиоактивные изотопы ^{67}Cu и ^{67}Ga

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

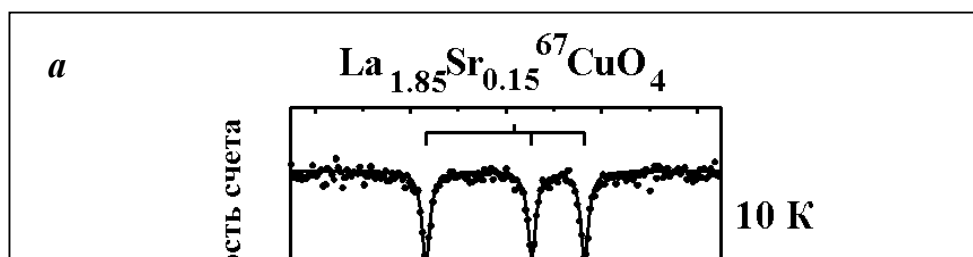
Синтез $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ проводили по керамической технологии из соответствующих оксидов, отжиг прессованной шихты проводили в кислороде при 1120°C в течение 2 часов. Затем следовало растирание керамики и отжиг при 950°C в течение 2 часов на воздухе с последующей закалкой шихты до комнатной температуры. Полученные материалы были однофазными. Для $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ получено значение $T_c = 22$ К. Изотоп ^{67}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}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: ~ 60 К для $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, < 4.2 К для $Tl_2Ba_2CuO_6$, ~ 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}Cu занимают узлы узла меди, а атомы ^{67}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}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}Ga занимают узлы лантана.



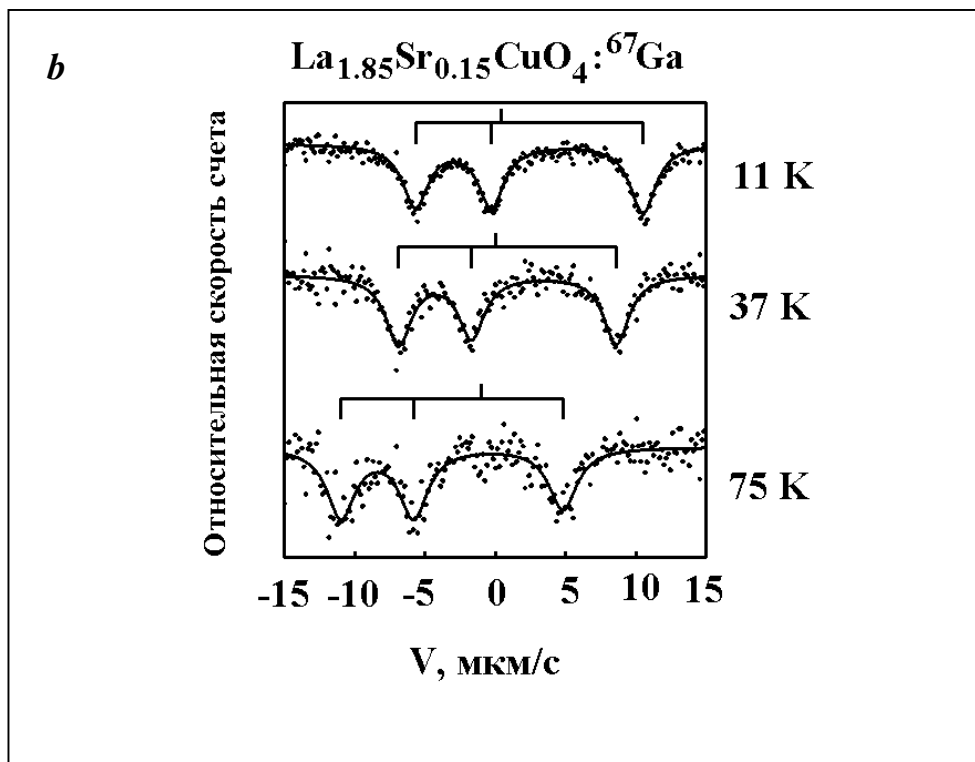


Рис.1. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15} {}^{67}\text{CuO}_4$ (a) и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4: {}^{67}\text{Ga}$ (b).

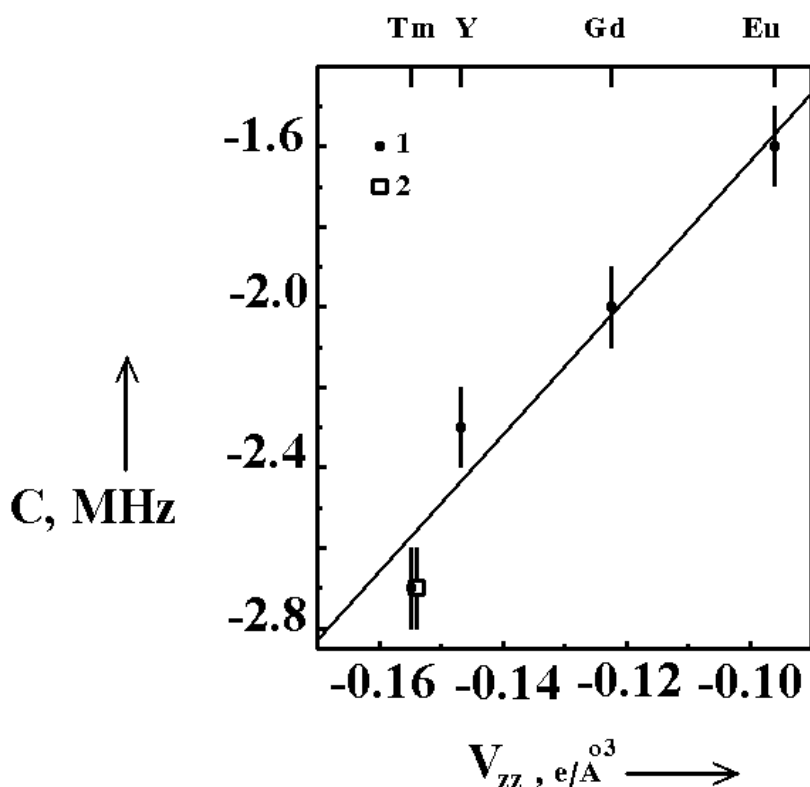


Рис. 2. Зависимость постоянной квадрупольного взаимодействия C для узлов редкоземельных металлов [экспериментальные данные, полученные методом ЭМС ^{67}Ga (^{67}Zn)] от главной компоненты тензора кристаллического ГЭП V_{zz} в этих же узлах [результаты расчета в приближении точечных зарядов] для $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}$) [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}Zn [температурной зависимости изомерного сдвига $\delta(T)$].

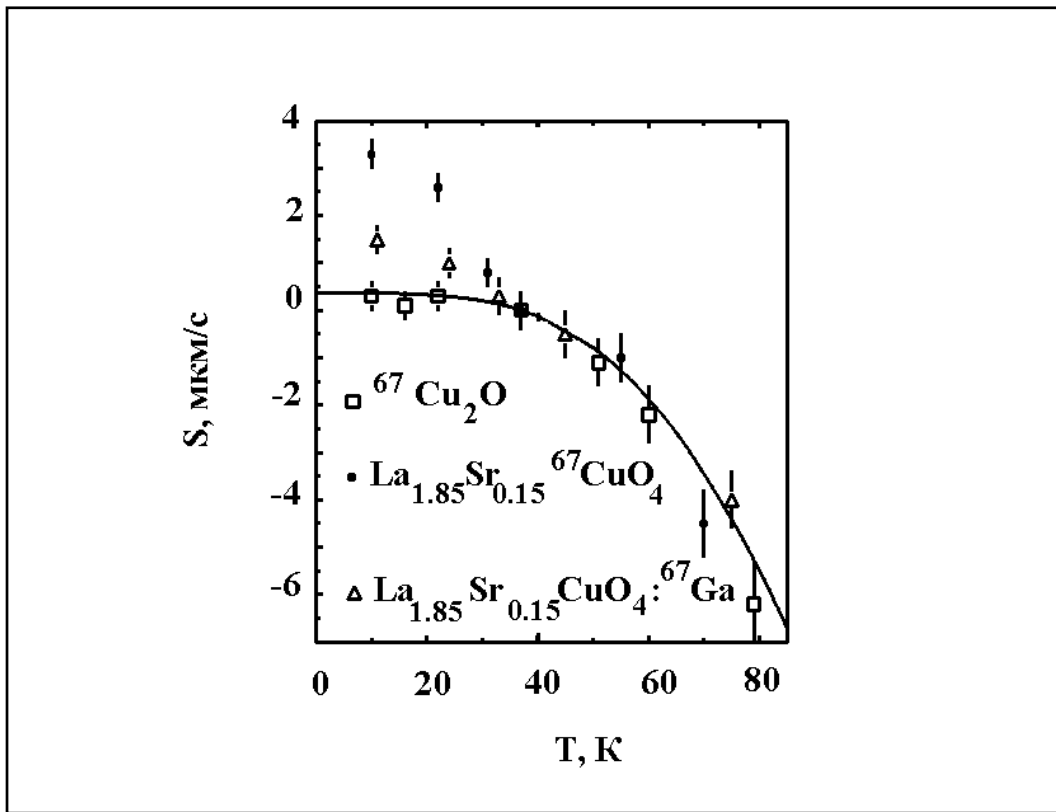


Рис. 3. Температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра ^{67}Zn , для $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4:^{67}\text{Cu}$ и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4:^{67}\text{Ga}$.

Возрастание δ 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. Предельные значения величины δ при $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (δ_0) зависят от величины T_c : с ростом T_c (т.е. с уменьшением радиуса куперовской корреляции) величина δ_0 возрастает (см. табл.2 и рис.4). Существенно, что величина δ_0 для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах лантана существенно меньше, чем величина δ_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) |

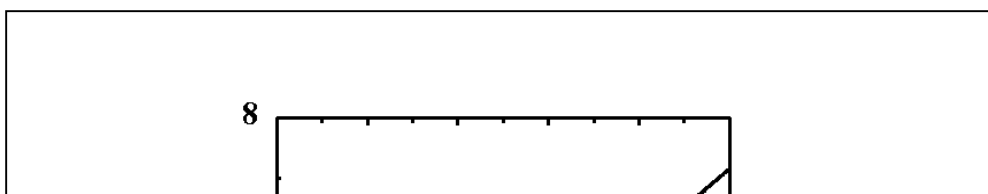


Рис.4. Зависимость $\delta_0 = S_0 - D_0$ от T_c

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, β 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 ρ от параметра $x = 1.76(k_0 T / \Delta)$ [здесь k_0 - постоянная Больцмана, $\Delta = 3.06 k_0 (T_c (T_c - T))^{1/2}$ - энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника] вместе с нашими данными по зависимости δ_T / δ_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.

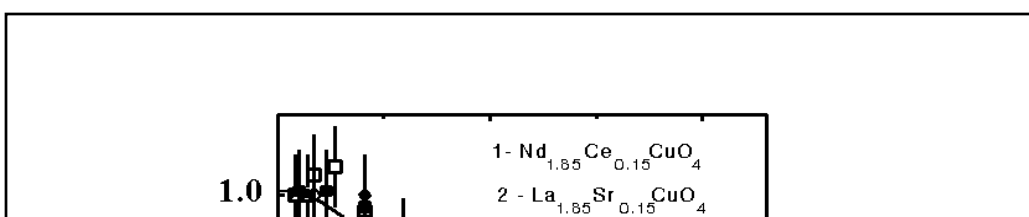


Рис.5. Зависимость δ_T/δ_0 от параметра $x = 1.76(kT/\Delta)$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x

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}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 δ при $T \rightarrow 0$ К (δ_0) зависят от величины T_c : с ростом T_c (т.е. с уменьшением радиуса куперовской корреляции) величина δ_0 возрастает.
 - Величина δ_0 для центров $^{67}Zn^{2+}$ в узлах лантана существенно меньше, чем величина δ_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.