

УДК 539.945; 539.196

© С. М. Иркаев, Н. П. Серегин

ЭМИССИОННАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

На примере изотопов ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) показаны возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии как метода исследования электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников. Показано, что метод позволяет надежно определять пространственное распределение электронных дефектов в кристаллах, а также проводить экспериментальное исследование изменения электронной плотности в металлических узлах решеток металлоксидов меди при переводе их в сверхпроводящее состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости [1] привело к появлению значительного числа исследований металлоксидов меди методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), а также методом мессбауэровской спектроскопии (МС), основным результатом которых стало экспериментальное определение параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в катионных и анионных узлах решеток высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).

Известно, что одна из основных проблем физики высокотемпературной сверхпроводимости — это проблема определения для решеток ВТСП эффективных зарядов атомов, их электронной структуры и пространственного распределения электронных дефектов (электронов и дырок), которые в конечном итоге и определяют явление сверхпроводимости таких материалов.

В принципе, пространственное распределение электронной плотности в твердых телах может быть определено путем сравнения экспериментальных и рассчитанных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия, описывающего взаимодействие электрического квадрупольного момента ядра-зонда с тензором градиента электрического поля (ГЭП) на ядре. В итоге оказывается возможным измерить эффективные заряды атомов, а отклонение зарядов от стандартных значений дает возможность судить о пространственном распределении электронов и дырок.

Имеются два источника ГЭП на ядрах: ионы кристаллической решетки (они создают кристаллический ГЭП) и несферические валентные электроны атома-зонда (они создают валентный ГЭП):

$$U_{zz} = (1 - \gamma)V_{zz} + (1 - R_0)W_{zz}, \quad (1)$$

$$\eta = (1/U_{zz})[(1 - \gamma)V_{zz}\eta_{cr} + (1 - R_0)W_{zz}\eta_{val}], \quad (2)$$

где U_{zz} , V_{zz} , W_{zz} — главные компоненты тензоров суммарного, кристаллического и валентного ГЭП соответственно; η , η_{cr} , η_{val} — параметры асимметрии этих тензоров:

$$\begin{aligned} \eta &= (U_{xx} - U_{yy})/U_{zz}, \quad \eta_{cr} = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}, \\ \eta_{val} &= (W_{xx} - W_{yy})/W_{zz}; \end{aligned} \quad (3)$$

γ , R_0 — коэффициенты Штернхеймера.

Теоретический расчет тензора ГЭП может быть проведен либо в рамках модели точечных зарядов (рассчитывается тензор кристаллического ГЭП), либо в рамках одного из квантово-механических методов (рассчитываются тензоры валентного или суммарного ГЭП). Метод расчета в приближении точечных зарядов позволяет получать надежную информацию о параметрах тензора ГЭП: для таких расчетов необходимо знание только рентгеноструктурных параметров и не требуется ввода произвольных допущений об электронной структуре материала. Однако в этом случае сопоставление расчетных параметров должно проводиться с экспериментальными параметрами, полученными для "кристаллических" зондов, т.е. зондов, ГЭП на ядрах которых возникает преимущественно за счет ионов кристаллической решетки.

Экспериментальная информация о параметрах тензора ГЭП для твердых тел может быть получена методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [2, 3], ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) [2, 3] и методом возмущенных угловых корреляций (ВУК) [2]. Однако получаемые с помощью этих методов величины не могут быть сопоставлены с результатами теоретического расчета параметров тензора ГЭП в рамках апробированного метода точечных зарядов, поскольку наиболее часто используемые в методах ЯМР-, ЯКР-

и ВУК-зонды не являются кристаллическими. Попытки расчета для этих зондов указанных параметров методами квантовой механики успеха не имели [4].

Перспективным методом экспериментального определения параметров ядерного квадрупольного взаимодействия в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия в различных вариантах ее исполнения. Поскольку число кристаллических мессбауэровских зондов невелико, то широкое распространение получила мессбауэровская спектроскопия на примесных атомах. Примесные кристаллические зонды существенно расширяют круг объектов, исследуемых с помощью мессбауэровской спектроскопии, однако интерпретация таких данных оказывается менее определенной, чем интерпретация данных мессбауэровской спектроскопии на собственных атомах решетки, поскольку первая интерпретация основана на произвольном предположении о местоположении примесного зонда в решетке.

Очевидно, что для получения надежной экспериментальной информации о параметрах ядерного квадрупольного взаимодействия методом мессбауэровской спектроскопии на кристаллических зондах необходимо выполнение следующих условий:

- зонд должен заведомо находиться в заданном узле решетки;
- введение зонда в решетку не должно приводить к образованию дефектов (типа вакансий), изменяющих симметрию локального окружения замещаемого узла;
- валентная оболочка зонда должна быть полностью или наполовину заполненной.

Все эти условия в принципе могут быть выполнены для эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС). Однако следует особо подчеркнуть, что в традиционном варианте использования ЭМС материнский изотоп, как правило, является примесным атомом по отношению к исследуемой решетке, заранее неизвестно его местоположение в решетке, и определение последнего является одной из главных задач такого исследования. Кроме того, аливалентность материнского атома по отношению к атомам решетки приводит к компенсации избыточного заряда примесного зонда и к появлению вблизи зонда заряженных центров. Наконец, радиоактивное превращение материнского изотопа может изменить начальное положение материнского атома в решетке и сказаться на зарядовом состоянии дочернего атома (пост эффекты ядерных превращений). Все это затрудняет использование ЭМС для исследования электронной структуры твердых тел, поскольку для решения конкретной задачи необходимо разрабатывать методические приемы, позволяющие преодолевать указанные выше проблемы для каждого конкретного зонда.

Мы решили отойти от такого подхода, и ниже рассмотрены методологические основы исследования электронной структуры металлоксидов меди с помощью кристаллического мессбауэровского зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$, внедряемого в решетку в результате радиоактивного распада материнских атомов ^{67}Cu и ^{67}Ga , являющихся собственными атомами по отношению к исследуемому соединению.

В первом разделе мы рассмотрим методические особенности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn). Вторым раздел посвящен экспериментальным исследованиям пространственного распределения электронных дефектов в решетках металлоксидов меди. Наконец, третий раздел относится к исследованиям процессов бозе-конденсации куперовских пар в высокотемпературных сверхпроводниках.

1. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ИЗОТОПАХ ^{67}Cu (^{67}Zn) И ^{67}Ga (^{67}Zn)

Мессбауэровский переход для изотопа ^{67}Zn характеризуют следующие ядерные параметры [5]: энергия изомерного перехода $E_0 = 93.2$ кэВ, естественная ширина спектральной линии $G_0 = 0.32$ мкм/с, время жизни мессбауэровского уровня $\tau_0 = 13\ 200$ нс, спин ядра в основном состоянии $I_0 = 5/2$, спин ядра в возбужденном состоянии $I_b = 1/2$, квадрупольный момент основного состояния $Q_0 = 0.17$ барн, g -фактор основного состояния $g_0 = 0.036$ мм·с⁻¹·Тл⁻¹, g -фактор возбужденного состояния $g_b = 0.117$ мм·с⁻¹·Тл⁻¹, коэффициент Штернхеймера иона Zn^{2+} $\gamma = -12.2$.

Схемы распада радиоактивных изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga , приводящих к образованию мессбауэровского уровня ^{67}Zn , приведены на рис. 1.

1.1. Получение радиоактивных изотопов ^{67}Cu и ^{67}Ga

Радиоактивные материнские изотопы ^{67}Cu и ^{67}Ga были получены по реакциям $^{67}\text{Zn}(n, p)^{67}\text{Cu}$, $^{67}\text{Zn}(p, n)^{67}\text{Ga}$ и $^{66}\text{Zn}(d, n)^{67}\text{Ga}$ с последующим выделением безносительных препаратов материнских изотопов методом "сухой химии", разработанным С.И. Бондаревским с сотрудниками. [6]. Выделение основывалось на большом различии в летучести атомов мишени и материнских атомов.

С этой целью облученная мишень (металлический цинк) помещалась в эвакуированную (~10⁻² мм рт. ст.) кварцевую ампулу размером 150×10 мм. Ее конец, содержащий мишень, нагревали в течение 1–2 ч в трубчатой печи при температуре 900 К. Этого времени оказалось достаточным для полной перегонки металлического цинка в холодную часть ампулы.

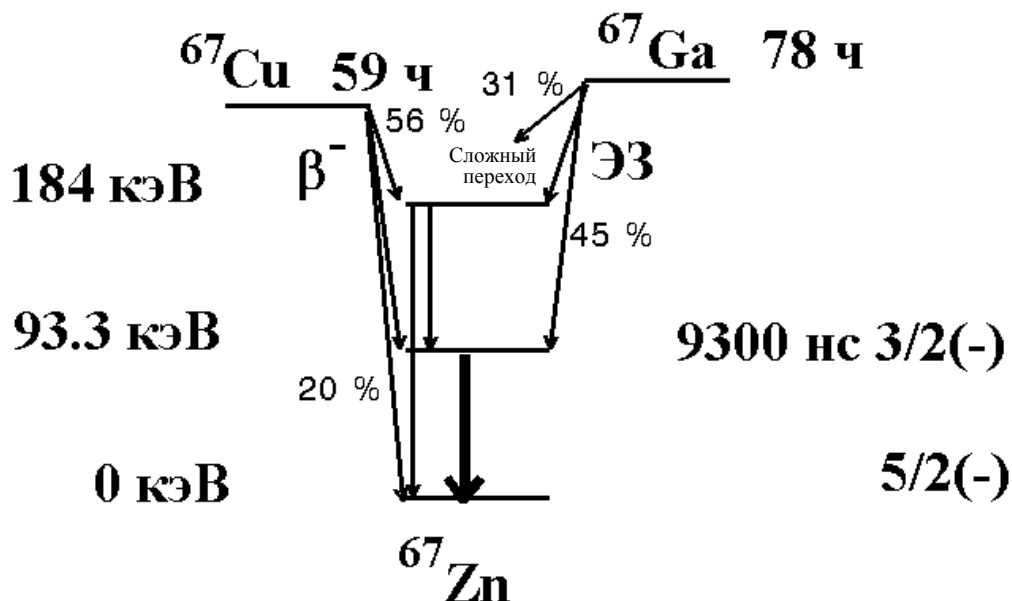


Рис. 1. Схемы распада ^{67}Cu и ^{67}Ga [5]

После вскрытия ампулы $\sim 95\%$ атомов ^{67}Ga или ^{67}Cu оказывались сорбированными на внутренних стенках кварцевой ампулы на расстоянии ~ 80 мм от слоя перегнанного металлического цинка. Безносительный препарат (^{67}Ga или ^{67}Cu) смывали раствором азотной кислоты. Весовые потери облученного изотопно обогащенного материала при этой операции оказываются $\sim 1\text{--}2\%$, и он может быть повторно использован для приготовления циклотронной мишени. Снижение до минимальных количеств выхода радиоактивного изотопа ^{66}Ga достигается подбором энергии бомбардирующих частиц и учетом порогов ядерных реакций. Например, при облучении мишени ^{67}Zn протонами с энергиями в интервале от 6 до 16 МэВ практически не наблюдалось выхода ^{66}Ga , а выход ^{67}Ga составлял ~ 5 МБк/(мкА·ч).

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 радиоактивными короткоживущими изотопами ^{67}Ga и ^{67}Cu .

1.2. Приготовление мессбауэровских источников

Мессбауэровские источники представляли собой прессованные таблетки соответствующего соединения диаметром 5 мм и толщиной 1 мм.

Легирование образцов проводилось путем диффузии радиоактивного изотопа ^{67}Cu или ^{67}Ga в готовое соединение: на поверхность таблетки наносился азотнокислый раствор изотопа, таблетка высушивалась и следовал отжиг в атмосфере кислорода при температурах $500\text{--}650$ °С в течение 2 ч. Для контрольных образцов отжиг в аналогичных условиях не привел к изменению температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c .

1.3. Модификация мессбауэровского спектрометра СМ 2201

Измерение спектров $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ проводилось на серийном спектрометре СМ 2201 [7] с модернизированной системой движения.

Это обусловлено тем, что системы движения, основанные на электродинамических доплеровских модуляторах, обладают скоростным шумом, сравнимым со спектральной шириной линии.

В качестве доплеровского модулятора был выбран пьезоэлектрический преобразователь на основе ЦТС-керамики (цирконат—титанат свинца). Его рабочий элемент представлял собой тонкостенный (около 0.5 мм) цилиндр высотой 6 см из ЦТС-керамики, который помещался в стакан из оргстекла. Один конец цилиндра упирался в выступ стакана, а второй перемещал подпружиненный алюминиевый контейнер с поглотителем (рис. 2). Задающее напряжение подавалось между

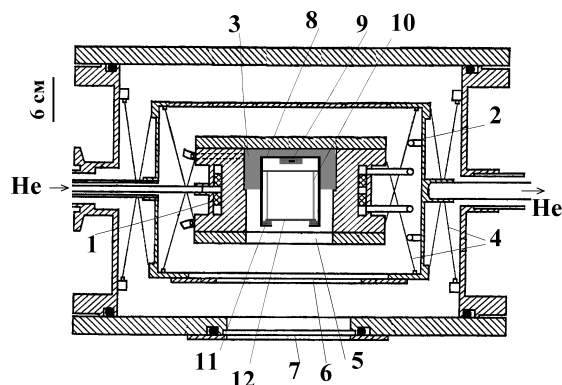


Рис. 2. Криостат для измерения мессбауэровских спектров в потоке холодного гелия. Обозначения: 1 — рабочая камера, 2 — тепловая защита, 3 — система крепления доплеровского модулятора, 4 — система подвеса рабочей камеры, 5 — бериллиевые окна, 6 — майларовые окна, 7 — алюминиевые окна, 8 — стакан из оргстекла, 9 — источник с нагревателем, 10 — тонкостенный цилиндр из ЦТС-керамики, 11 — пружина, 12 — поглотитель

внутренней и внешней поверхностями цилиндра. Оно получалось путем интегрирования на операционном усилителе стандартного пилообразного опорного напряжения системы движения спектрометра (в результате получался сигнал параболической формы) с последующим усилением его до размаха порядка нескольких сот вольт. Высокие значения пьезоэлектрического модуля керамики ($d_{11} \approx 2 \cdot 10^{-10}$ Кл/Н) позволяют получить при этом смещения порядка 5–10 мкм. Воспроизведение линейного закона изменения скорости во времени обеспечивалось за счет жесткости ячейки, включающей источник, вибратор и поглотитель. Максимальная развертка по скорости составляла ± 150 мкм/с. Спектры снимались в стандартной геометрии пропускания. Калибровка системы движения и проверка ее линейности осуществлялись по известным спектрам поглотителей ZnO и металлического Zn. Аппаратурная ширина спектральной линии ^{67}Zn составляла (3.0 ± 0.2) мкм/с.

При измерении мессбауэровских спектров с источниками ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) возникают трудности с регистрацией близко расположенных по энергии и малоинтенсивных гамма-переходов. Поэтому регистрация гамма-квантов с энергией 93 кэВ осуществлялась блоком детектирования рентгеновского и гамма-излучений, изготовленного на основе детектора из особо чистого германия. Площадь чувствительной области составляла 1.8 см^2 (диаметр $\sim 1.5 \text{ см}$), энергетическое разре-

шение детектора на полувысоте для энергии 93 кэВ составляла 510 эВ, эффективность регистрации гамма-квантов при энергии 93 кэВ была 75 %.

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) измерялись со стандартным поглотителем ZnS (поверхностная плотность по изотопу ^{67}Zn составляла 1000 мг/см^2) при температуре 4.2 К в стандартном стеклянном криостате, окруженном последовательно вакуумной и азотной рубашками, причем доплеровский модулятор, источник и поглотитель находились в жидком гелии. Температурные зависимости мессбауэровских спектров ^{67}Zn измерялись в металлическом криостате (рис. 2) с поглотителем ^{67}ZnS (его температура была (10 ± 2) К), а температура источника могла меняться в интервале от (10 ± 1) до (90 ± 1) К. Охлаждение источника и поглотителя проводилось током холодного гелия, а нагревание источника осуществлялось электрической печью, закрепленной на держателе источника. С этой целью источник зажимался между двумя дисками графита, которые были соединены с вольфрамовой катушкой электрического нагревателя. Температура источника контролировалась либо угольными сопротивлениями (для них зависимость сопротивления R от температуры T описывалась уравнением $\lg R + K/\lg R = A + B/T$ (постоянные A и B определялись путем измерения сопротивления при 4.2 и 78 К)), либо с помощью полупроводникового датчика.

1.4. Математическая обработка мессбауэровских спектров

Обработка спектров проводилась по программе, реализующей метод наименьших квадратов. Спектр аппроксимировался набором отдельных линий, описываемых соотношением

$$N(r) = A - \sum_i^n N_i / \{1 + [2(r - r_i) / G_{\text{эксп}}]^2\}, \quad (4)$$

где r , r_i — номера каналов; N_i — интенсивность линии i при r_i ; $G_{\text{эксп}}$ — ширина экспериментальной линии на полувысоте; A — число импульсов на канал вдали от резонанса.

Подгончными параметрами служили интенсивности и положения центров тяжести мультиплетов, а также параметры гамильтониана взаимодействия квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем, который в главных осях диагонализированного тензора ГЭП имеет вид

$$H(Q) = [(eQU_{zz}) / 4I(2I - 1)] \times [3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)], \quad (5)$$

где Q — квадрупольный момент ядра; $\eta = (U_{xx} - U_{yy}) / U_{zz}$ — параметр асимметрии;

$U_{xx} = \partial^2 U / \partial x^2$, $U_{yy} = \partial^2 U / \partial y^2$, $U_{zz} = \partial^2 U / \partial z^2$ — компоненты диагонализированного тензора ГЭП; $U(x, y, z)$ — электростатический потенциал, возникающий от всех зарядов, за исключением рассматриваемого ядра; x, y, z — главные оси тензора ГЭП, выбор которых проводится исходя из неравенства $|U_{xx}| < |U_{yy}| < |U_{zz}|$. Для диагональных компонент справедливо уравнение Лапласа $U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = 0$; $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ — повышающий и понижающий операторы спина соответственно.

В кристаллическом поле, локальная симметрия которого ниже кубической, мессбауэровский спектр ^{67}Zn расщепляется на три линии одинаковой интенсивности (квадрупольный триплет), причем оказывается возможным определить постоянную квадрупольного взаимодействия $e \cdot Q \cdot U_{zz}$, ее знак и параметр асимметрии.

Число мультиплетов выбиралось по числу неэквивалентных позиций, занятых материнским изотопом. В частности, на рис. 3 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, в котором атомы меди занимают две равнозаселенные структурно-неэквивалентные позиции, а атомы иттрия — единственную позицию [8]. В соответствии с этим спектр $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ обрабатывался в предположении, что он представляет собой наложение

двух триплетов одинаковой интенсивности, отвечающих зонду ^{67}Zn в узлах меди, а спектр $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ — в предположении, что он представляет собой квадрупольный триплет, отвечающий зонду ^{67}Zn в узлах иттрия.

Согласие расчетного и экспериментального спектров оценивалось по сумме квадратов их разностей для всех m каналов многоканального накопителя (параметр χ^2):

$$\chi^2 = \sum_r^m [N_r - N(r, b_1, b_2, \dots, b_k)]^2 / N_r, \quad (6)$$

где $N_r - N(r, b_1, b_2, \dots, b_k)$ — теоретический вид спектра; b_i — параметры спектра; статистический вес каждого канала равен обратной дисперсии, т.е. $1/N_r$.

Для минимизации χ^2 решалась система уравнений $d\chi^2/db_i = 0$. Процедуру повторяли несколько раз до тех пор, пока параметр χ^2 не станет порядка $n - m$.

2. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Рассмотрим проблему определения пространственного распределения электронных дефектов в решетках высокотемпературных сверхпроводников на примере соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R — иттрий или редкоземельный металл).

Соединения $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеют орторомбическую структуру, элементарная ячейка которых включает две неэквивалентные позиции для атомов меди Cu(1) и Cu(2), заселенные как 1:2, и четыре неэквивалентные позиции для атомов кислорода O(1), O(2), O(3) и O(4), заселенные как 2:2:2:1. Эмиссионный мессбауэровский спектр $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ подобен спектру соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и представляет собой наложение двух квадрупольных триплетов с отношением интенсивностей 1:2 [9]. Исходя из рентгеноструктурных данных менее интенсивный триплет следует отнести к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1), а более интенсивный триплет — к центрам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(2). При 4.2 К получены следующие параметры тензора квадрупольного взаимодействия для зонда ^{67}Zn в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: в узлах Cu(1) $e \cdot Q \cdot U_{zz} = (20.12 \pm 0.05)$ МГц, $\eta = (0.95 \pm 0.05)$ и в узлах Cu(2) $e \cdot Q \cdot U_{zz} = (11.82 \pm 0.05)$ МГц, $\eta \leq 0.2$ [9].

Информация о кристаллическом зонде $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах R решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ может быть получена из мессбауэровских спектров $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ (предполагается, что из-за близости химических свойств атомы галлия изовалентно замещают ато-

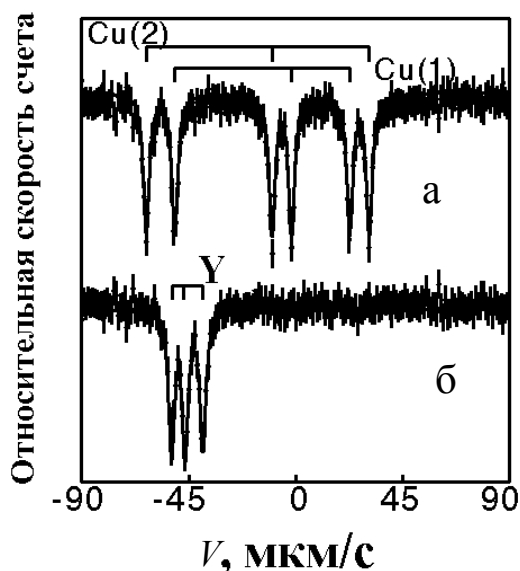


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ (а) и $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ (б) соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ при 4.2 К. Показано положение квадрупольных триплетов, отвечающих зонду ^{67}Zn в узлах Cu(1), Cu(2) и Y

мы иттрия или редкоземельного металла). Спектры представляют собой квадрупольные триплеты типа, приведенного на рис. 3, б, с параметрами для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ при 4.2 К: $eQU_{zz} = -(2.0 \pm \pm 0.2)$ МГц, $\eta = (0.71 \pm 0.05)$ [9].

Получить информацию о зарядовом состоянии атомов решетки $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ можно на основе сравнения экспериментально определенных (ЭМС на кристаллических зондах) и расчетных (метод точечных зарядов) параметров тензора ядерного квадрупольного взаимодействия. Компоненты тензора кристаллического градиента электрического поля подсчитывались по формулам:

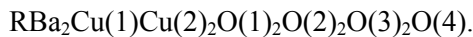
$$\begin{aligned} V_{pp} &= \sum_k e_k^* \sum_i (1/r_{ki}^3) [(3p_{ki}^2/r_{ki}^2) - 1] = \\ &= \sum_k e_k^* G_{ppk}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} V_{pq} &= \sum_k e_k^* \sum_i (3p_{ki}q_{ki}/r_{ki}^5) = \\ &= \sum_k e_k^* G_{pqk}, \end{aligned} \quad (8)$$

где k — индекс суммирования по подрешеткам; i — индекс суммирования по узлам подрешетки; q , p — декартовы координаты; e_k^* — заряды атомов k подрешетки, r_{ki} — расстояние от ki иона до рассматриваемого узла.

Решеточные суммы G_{ppk} и G_{pqk} подсчитывались на ЭВМ по специальной программе, разработанной нами. Суммирование проводилось внутри сферы радиуса 30 Å (большой радиус суммирования не давал заметного изменения в результатах расчета).

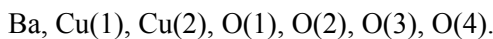
Решетки $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ представлялись в виде



Индекс суммирования в (7, 8) по подрешеткам k принимал следующие значения:

$$k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8;$$

атом R:



Основная проблема, возникающая при использовании этого метода, — отсутствие согласия расчетных и экспериментальных параметров тензора ядерного квадрупольного взаимодействия. Если при расчетах использовать традиционные представления о валентном (зарядовом) состоянии атомов решетки, ни для одной комбинации ионов R^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} , O^{2-} в решетке $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ не удастся достичь согласия расчетных и экспериментальных параметров тензора кристаллического ГЭП. Объясняется это отсутствием надежных данных о величине коэффициента Штернхеймера для зонда ^{67}Zn .

Поэтому для определения зарядов атомов в решетках $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ было предложено воспользоваться тем обстоятельством, что параметры тензора ГЭП определены методом ЭМС для двух структурно-неэквивалентных узлов меди. Очевидно, для одной решетки отношение

$$P_{34} = eQU_{zz3}/eQU_{zz4} \quad (9)$$

не должно зависеть от выбора коэффициента Штернхеймера (он одинаков для ионов Zn^{2+} в узлах Cu(1) и Cu(2)). Экспериментально определяемый параметр P_{34} следует сравнивать с расчетным параметром $p_{34} = V_{zz3}/V_{zz4}$.

Таким образом, для определения зарядов атомов решетки $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ можно составить систему уравнений I, состоящую из:

— уравнения для P_{34}

$$\sum_k e_k^* [G_{zzk3} - P_{34}G_{zzk4}] = 0; \quad (10)$$

— уравнений для параметров асимметрии тензора ГЭП в узлах Cu(1) и Cu(2)

$$\sum_k e_k^* [G_{xxk3} - G_{yyk3} - \eta_3 G_{zzk3}] = 0, \quad (11)$$

$$\sum_k e_k^* [G_{xxk4} - G_{yyk4} - \eta_4 G_{zzk4}] = 0; \quad (12)$$

— уравнения электронейтральности

$$e_1^* + 2e_2^* + e_3^* + 2e_4^* + 2e_5^* + 2e_6^* + 2e_7^* + e_8^* = 0. \quad (13)$$

Эти уравнения однородные, и поэтому возможно определить заряды атомов лишь в единицах заряда одного из них. В качестве такого заряда был выбран заряд ионов R, который принимался равным +3 (это следует из данных мессбауэровской спектроскопии [9]). При этом надо иметь в виду, что для узлов Cu(2) z -ось тензора кристаллического ГЭП должна совпадать с кристаллографической осью c и, согласно нашим измерениям, $V_{zz4} > 0$.

Для узлов Cu(1) можно выделить две области, в которых выполняется экспериментальное условие $\eta_3 \approx 1$: область А вблизи $e_5^*/e_8^* \approx 0.5$ (где $V_{bb3} = 0$) и область В вблизи $e_5^*/e_8^* \approx 2.0$ (где $V_{cc3} = 0$), но в обеих областях z -ось тензора кристаллического ГЭП совпадает с кристаллографической осью a .

Уравнений системы I (10–13) недостаточно для определения зарядов атомов семи подрешеток. Поэтому следует сделать ряд допущений относительно зарядов катионов: отношение зарядов атомов Y и Ba равно 3:2 (это следует из традиционных представлений о валентных состояниях иттрия и бария); заряды атомов Ba и O(1) должны быть равны по абсолютной величине (для соблюдения электронейтральности слоев Ba–O в решет-

ке); отношение зарядов Cu(1) и Cu(2) может варьироваться от 1:3 до 3:1 (в согласии с возможными валентными состояниями меди).

Примеры полученных таким образом решений (случай $e_3^* = e_4^*$) приведены в таблице (модели А1 и В1). Анализ решения А1 показывает, что атомы O(1), O(2) и O(3) имеют заряды, соответствующие почти заполненным валентным оболочкам, т. е. ГЭП на ядрах ^{17}O в этих узлах создается ионами решетки, а уравнения системы I для области А могут быть дополнены тремя уравнениями типа (11) и (12), составленными для любой пары узлов кислорода (система уравнений II). Таким образом, для определения семи неизвестных ($e_2^* - e_8^*$) имеется система из семи уравнений (заряд атомов R принимается равным $+3e$). При вычислении коэффициентов этой системы учитывалось, что главные оси тензоров кристаллического ГЭП для узлов O(1), O(2), O(3) и O(4), имеющих заполненные оболочки, должны совпадать с кристаллографическими осями c , b , a , b (данные ЯМР ^{17}O [10]). Как не имеющие физического смысла отбрасывались решения, для которых получались отрицательный заряд катионов или положительный заряд анионов. В таблице в качестве примера приведены результаты, полученные для случая положительных величин экспериментальных параметров. Смена знаков для экспериментальных параметров, относящихся к центрам ^{17}O , приводит к не имеющим физического смысла решениям. Использование других пар атомов кислорода и других рентгеноструктурных данных приводит к близким результатам.

Критериями выбора между решениями типа А и В могут служить результаты исследований соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом ЭМС на изотопе ^{67}Ga (^{67}Zn) и результаты расчетов тензора кристаллического ГЭП в узлах R решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [9]. В частности, на рис. 4 приведены зависимости V_{zz1} и eQU_{zz1} (для $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах R) от радиуса r ионов R^{3+} решеток $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Видно, что согласование

экспериментальных и теоретических зависимостей возможно лишь для моделей типа А.

Особенностью решений типа А (см. таблицу) является выполнение незаложенного в систему уравнений II условия $e_1^* : e_2^* = 3 : 2$, что соответствует единственно возможным валентностям атомов иттрия и бария. Другая особенность этих решений состоит в том, что заряды атомов Cu(1) и Cu(2) соответствуют стандартным валентностям меди Cu^{2+} .

Однако при определении методом ЭМС на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) зарядов атомов решеток многих ВТСП число экспериментально измеренных параметров уступает числу определяемых зарядов. В этом аспекте является полезным использование зависимостей между данными ЯКР на изотопе ^{63}Cu и ЭМС на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn), что позволило бы судить о зарядовом состоянии атомов в решетках ВТСП [11].

Введем обозначения:

- $C(\text{Cu}) = eQU_{zz}$ — постоянная квадрупольного взаимодействия, определенная методами ЯМР, ЯКР ^{63}Cu , причем для $^{63}\text{Cu}^{2+}$ выполняется

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz} + eQ(1 - R_0)W_{zz}; \quad (14)$$

- $C(\text{Zn}) = eQU_{zz}$ — постоянная квадрупольного взаимодействия, определенная методом ЭМС ^{67}Cu (^{67}Zn), причем для $^{67}\text{Zn}^{2+}$

$$eQU_{zz} = eQ(1 - \gamma)V_{zz}. \quad (15)$$

Из диаграммы $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ на рис. 5, а видно, что точки, отвечающие соединениям (1–7) ложатся на прямую

$$C(\text{Cu}) = 197 - 11.3 C(\text{Zn}). \quad (16)$$

Линейная зависимость (16) является следствием постоянства валентного вклада в ГЭП для Cu^{2+} в металлооксидах меди, описываемых формулами (1–7). Уменьшение $|C(\text{Cu})|$ при увеличении $C(\text{Zn})$ свидетельствует о противоположных знаках валентного и кристаллического составляющих.

Эффективные заряды атомов решетки $\text{Y}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (решения системы I для $P_{34} = 1.70$)

Номер узла	e_2^*	e_3^*	e_4^*	e_5^*	e_6^*	e_7^*	e_8^*	Модель
*	2.1	1.9	1.9	-2.1	-1.9	-1.8	-1.4	A1
5, 6	2.0	2.0	2.0	-2.0	-2.0	-1.8	-1.4	A7
*	1.4	2.8	2.7	-1.4	-2.0	-1.8	-2.8	B1
7, 8	3.1	1.2	1.3	—	-2.0	-1.8	-2.6	B7

Примечание. * — Заряд атомов Y равен +3.1 для модели А1 и +2.0 для модели В1.

В первом столбце приводятся номера кислородных узлов, использованных при расчетах тензора ГЭП.

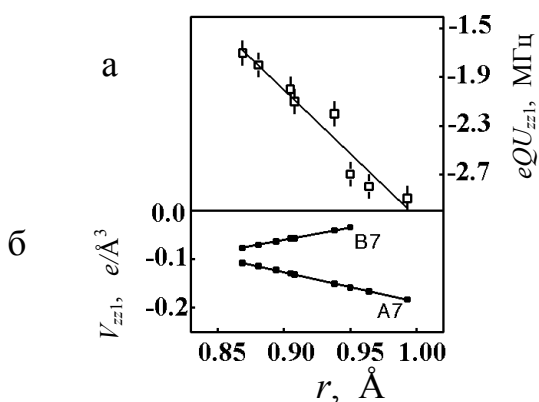


Рис. 4. Зависимости от радиуса r ионов постоянной квадрупольного взаимодействия редкоземельных металлов (РЗМ) eQU_{zz1} для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах РЗМ: а — данные ЭМС $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$; б — результаты расчета V_{zz1} (модели А7 и В7)

Причины нахождения точек вне прямой (16) — одновалентность меди (медь в Cu_2O и медь в позициях $\text{Cu}(1)$ решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ одновалентна, а в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ валентность меди существенно отличается от +2), несовпадение главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП (для центров $\text{Cu}(1)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: $U_{zz} = U_{bb}$ и $V_{zz} = V_{aa}$).

Таким образом, диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ служит для отбора двухвалентных центров меди, без использования при этом каких-либо моделей.

Более детальные сведения о зарядах атомов можно получить, пользуясь диаграммой $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ (здесь V_{zz} — главная компонента тензора кристаллического ГЭП в узлах меди). Для построения этой диаграммы (рис. 5, б) данные ЯКР взяты из литературы. Видно, что для большей части данных точки диаграммы $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ ложатся на прямую

$$C(\text{Cu}) = 179 - 191.4 V_{zz}. \quad (17)$$

Причины отклонений от прямой (17) — одновалентность меди, несовпадение главных осей тензоров суммарного и кристаллического ГЭП; ошибочное значение V_{zz} из-за неверно выбранной модели зарядового распределения. Таким образом, оказывается возможным выбирать из нескольких моделей такую модель, которая удовлетворяет соотношению (17).

С использованием соотношений (16) и (17), нами был проведен анализ констант квадрупольного

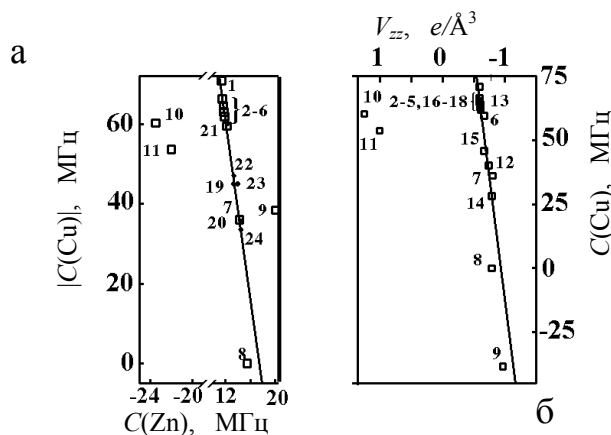


Рис. 5. Диаграмма $|C(\text{Cu})| - C(\text{Zn})$ для узлов меди (а): линейная зависимость проведена для точек 1–7. Диаграмма $C(\text{Cu}) - V_{zz}$ для узлов меди (б): линейная зависимость проведена для точек 1–5, 12–18. Обозначения точек: 1 — $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$; 2 — $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 3 — $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 4 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 5 — $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 6 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Cu}(2)$; 7 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Cu}(1)$; 8 — $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$; 9 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(1)$; 10 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Cu}(1)$; 11 — Cu_2O ; 12 — CuO ; 13 — La_2CuO_4 ; 14 — Nd_2CuO_4 ; 15 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\text{Cu}(2)$; 16 — $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 17 — $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 18 — $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Cu}(2)$; 19 — $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$; 20 — $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$; 21 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$; 22 — $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$; 23 — $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$; 24 — $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$

взаимодействия для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ (данные ЭМС $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$) и $^{63}\text{Cu}^{2+}$ (данные ЯКР ^{63}Cu), а также расчетных величин главной компоненты тензора кристаллического ГЭП в узлах меди соединений $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$. В частности, установлены две возможные модели пространственного распределения дырок в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и сделан вывод, что зависимостям (16) и (17) удовлетворяет модель А. Показано, что дырки в решетках $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ пространственно локализованы преимущественно в позициях цепочечного кислорода, хотя значительная их часть находится также в позициях плоскостного кислорода. Показано наличие дырок в кислородных подрешетках всех соединений $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ и $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$. Эти дырки располагаются преимущественно в узлах кислорода, находящегося в одной плоскости с атомами меди.

3. БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИЯ КУПЕРОВСКИХ ПАР В СВЕРХПРОВОДНИКАХ

Явление сверхпроводимости обусловлено возникновением куперовских пар и образованием бозе-конденсата [12]: при температурах выше температуры фазового перехода T_c электроны проводимости металлической фазы описываются блоховскими волновыми функциями, а при $T < T_c$ они описываются 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 IS мессбауэровских спектров определяется электронной плотностью на исследуемых ядрах, то в принципе возможно обнаружить процессы образования бозе-конденсата куперовских пар методом измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров сверхпроводников. Температурная зависимость S при постоянном давлении P определяется [5]

$$(\delta S / \delta T)_P = (\delta IS / \delta \ln V)_T (\delta \ln V / \delta T)_P + (\delta D / \delta T)_P + (\delta IS / \delta T)_V. \quad (18)$$

Первый член представляет зависимость изомерного сдвига IS от объема V , и он описывает изменение электронной плотности на исследуемом атоме при структурных фазовых переходах. Второй член описывает влияние доплеровского сдвига второго порядка D , и в дебаевском приближении он имеет вид [5]

$$(\delta D / \delta T)_P = -(3kE_0 / 2Mc^2)F(T/\theta), \quad (19)$$

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 в (18) описывает температурную зависимость изомерного сдвига IS при постоянном объеме, и его появление ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние.

Однако попытки обнаружить процессы образования бозе-конденсата куперовских пар методом измерения температурной зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров ^{119}Sn для классического сверхпроводника Nb_3Sn не были успешными [13]: наблюдаемая зависимость S от температуры удовлетворительно описывалась доплеровским сдвигом второго порядка и вблизи T_c не отмечалось особенностей в поведении $S(T)$, которые можно было бы приписать изменению изомерного сдвига. Аналогично не обнаружено аномального изменения величины S мессбауэровских спектров примесных атомов ^{57}Fe в высокотемпе-

ратурных сверхпроводниках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [14], $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [15], $(\text{Tl,Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [16]. Эти факты объясняются малой величиной Δ/G (здесь Δ — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах, G — аппаратная ширина мессбауэровского спектра), которая для случая мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{57}Fe и ^{119}Sn не превышает 6.

Проведенный анализ показал, что для обнаружения бозе-конденсации куперовских пар методом мессбауэровской спектроскопии необходимо выполнение следующих условий: для используемого зонда должно быть $\Delta/G \gg 10$; мессбауэровский зонд должен входить в нормальные узлы решетки исследуемого соединения; зонд должен быть двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией; градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах зонда должен создаваться только ионами кристаллической решетки; сверхпроводник должен иметь минимальный масштаб куперовской корреляции.

Все эти условия выполняются для случая мессбауэровского зонда ^{67}Zn в решетках металлоксидов меди при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{67}Cu (^{67}Zn). Действительно. Для ^{67}Zn $\Delta/G \sim 200$. Возможно введение материнского изотопа ^{67}Cu в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп ^{67}Zn также оказывается в медном узле решетки. Мессбауэровский зонд ^{67}Zn является двухэлектронным центром с отрицательной корреляционной энергией [17]: его зарядовое состояние может меняться только путем переноса одновременно двух электронов, и это должно благоприятствовать наблюдению эффекта бозе-конденсации. ГЭП на ядрах ^{67}Zn создается преимущественно ионами кристаллической решетки и, следовательно, изменение с температурой валентного ГЭП, которое сопровождается изменением эффектов поляризации и как результат изменением электронной плотности на ядре, в данном случае отсутствует. Металлоксиды меди обладают минимальной величиной куперовской корреляции ($\sim 0.5\text{--}30 \text{ \AA}$) [18].

Ниже мы рассмотрим результаты исследования распределения электронной плотности в медных узлах решетки высокотемпературных сверхпроводников $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 22 \text{ K}$), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 37 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ($T_c = 90 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c = 50 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 80 \text{ K}$), $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ($T_c = 79 \text{ K}$), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ ($T_c = 93 \text{ K}$), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 60 \text{ K}$) и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 80 \text{ K}$) методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) [19].

Мессбауэровские источники готовились путем диффузии радиоактивного безносительного ^{67}Cu

в поликристаллические образцы в вакуумированных кварцевых ампулах при 450 °С в течение 2 ч. В качестве контрольных образцов, для которых не наблюдается перехода в сверхпроводящее состояние, использовались материалы, полученные путем отжига исходных (сверхпроводящих) образцов на воздухе при 600 °С в течение 2 ч.

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) всех исследованных соединений представляли собой либо квадрупольные триплеты (для соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, включающих единственную позицию атомов меди), либо суперпозицию двух квадрупольных триплетов (для соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, включающих единственную позицию атомов меди). Постоянные квадрупольного взаимодействия для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди практически не зависят от температуры. Этот факт объясняется тем, что для зонда Zn^{2+} ГЭП на ядрах ^{67}Zn создается преимущественно ионами кристаллической решетки, а изменения постоянных решеток исследованных соединений в интервале температур 4.2–100 К малы [20].

Типичные зависимости $S(T)$ для узлов Cu(1) и Cu(2) в решетках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ приведены на рис. 6. 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 (19), если использовать дебаевские температуры, полученными из измерений теплоемкости [18]. Иными словами, изменения изомерного сдвига как за счет изменения объема, так и за счет изменения температуры практически не сказываются на зависимости $S(T)$ для несверхпроводящих образцов. Поскольку для исследованных соединений в температурном интервале 10–90 К не происходит структурных фазовых переходов [20], то такое поведение $S(T)$ является вполне ожидаемым.

Для всех сверхпроводящих образцов зависимость $S(T)$ при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом второго порядка (19), 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 (19), и в выражении (18) следует принимать во внимание третий член, который описывает температурную зависимость изомерного сдвига.

Для количественного описания наблюдавшегося явления следует рассмотреть предельную величину изомерного сдвига IS при $T \rightarrow 0$ К, определяемую как разность

$$[\text{IS}]_0 = S_0 - D_0,$$

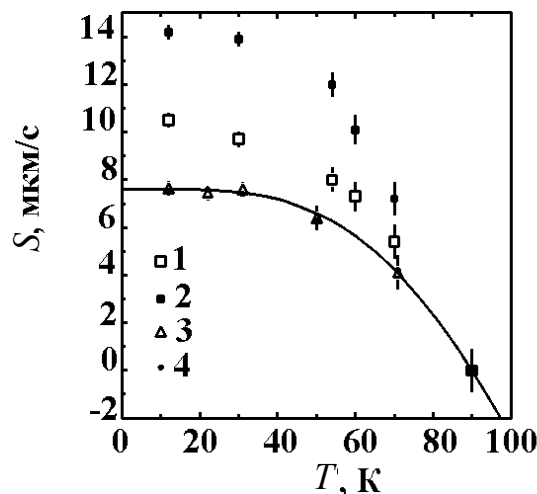


Рис. 6. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) (1, 3) и Cu(2) (2, 4), измеренные относительно их значений при 90 К, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (1, 2) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (3, 4). Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига второго порядка при $\theta = 410$ К

где S_0 и D_0 — центр тяжести спектра и доплеровский сдвиг спектра при $T \rightarrow 0$ К.

Как видно из рис. 7, величина $[\text{IS}]_0$ тем больше, чем выше температура перехода соединения в сверхпроводящее состояние. Величина $[\text{IS}]_0$ зависит также от узла, в котором локализован мессбауэровский зонд: наибольшая величина $[\text{IS}]_0$ наблюдается для узлов Cu(2) и значительно меньшая для узлов Cu(1).

Согласно теории Бардина—Купера—Шриффера (БКШ), при понижении температуры и переходе через T_c в решетке сверхпроводника возникают куперовские пары (спариваются электроны с противоположными импульсами и противоположными спинами, так что полный импульс, орбитальный момент и спин куперовской пары равны нулю) и образуется бозе-конденсат [12]. Это должно приводить к изменению электронной плотности в узлах кристаллической решетки: при температурах $T > T_c$ электроны проводимости металлической фазы описываются блоховскими волновыми функциями, а при $T < T_c$ они описываются единой когерентной волновой функцией. Величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров по соотношению

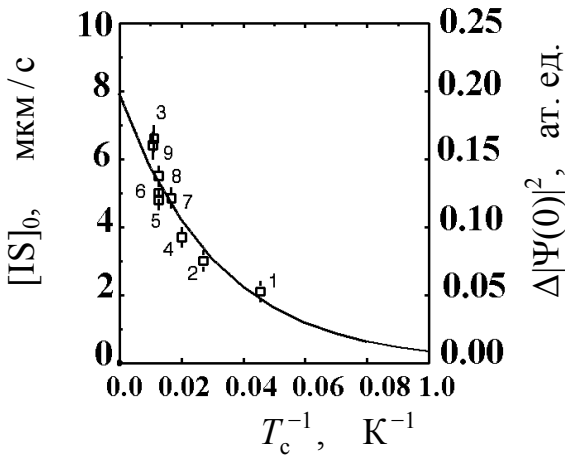


Рис. 7. Зависимость $[IS]_0$ и $\Delta|\Psi(0)|^2$ от T_c^{-1} . Точками представлены данные для: 1 — Cu в $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, 2 — Cu в $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, 3 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 4 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 5 — Cu(2) в $YBa_2Cu_4O_8$, 6 — Cu в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, 7 — Cu в $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, 8 — Cu в $HgBa_2CuO_4$ и 9 — Cu в $HgBa_2CaCu_2O_6$

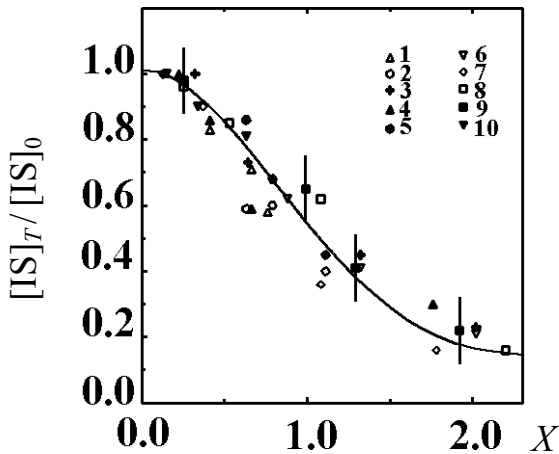


Рис. 8. Зависимость $[IS]_T/[IS]_0$ от параметра $x = 1.76 (k_0 T/\Delta)$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x . Точками представлены данные для узлов: 1 — Cu(1) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 2 — Cu(1) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 3 — Cu(1) в $YBa_2Cu_4O_8$, 4 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 5 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 6 — Cu(2) в $YBa_2Cu_4O_8$, 7 — Cu в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, 8 — Cu в $HgBa_2CuO_4$, 9 — Cu в $Hg_2Ba_2CaCu_2O_6$, 10 — Y в $YBa_2Cu_3O_6.9$

$$IS = \alpha \Delta|\Psi(0)|^2 \tag{20}$$

(здесь $\alpha \Delta|\Psi(0)|^2$ — разность релятивистских электронных плотностей на исследуемых ядрах в двух образцах, α — постоянная, зависящая от ядерных параметров используемого изотопа) непосредственно связана с изменением электронной плотности на ядрах ^{67}Zn , причем величина $[IS]_0$ характеризует электронную плотность, создаваемую бозеконденсатом в условиях, когда все электроны проводимости образовали куперовские пары. При переводе $[IS]_0$ в $\Delta|\Psi(0)|^2$ мы использовали величину α , взятую из [21]. На рис. 7 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 (электронная плотность на ядрах $^{67}Zn |\Psi_0(0)|^2$) к сверхпроводящей (электронная плотность на ядрах $^{67}Zn |\Psi_c(0)|^2$) фазе.

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 $\xi_0 \sim T_c^{-1}$, и, таким образом, рис. 7 отражает зависимость $\Delta|\Psi(0)|^2$ от стандартной корреляционной длины ξ_0 . Эта зависимость носит экспоненциальный характер

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

где $|\Psi(0)|^2$ измеряется в атомных единицах, а T_c — в единицах К.

Видно, что экспериментально измеренное значение изменения электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе не превышает 0.2 ат. ед., и оно соответствует минимально возможному "размеру" куперовской пары. Существование такого минимального размера связано, по-видимому, с физической невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами, меньшим некоторой критической длины.

Оценку ξ_{0min} 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 определяются атомным ионным радиусом $Zn^{2+} \sim 0.83 \text{ \AA}$) должна привести к возрастанию изомерного сдвига на ~ 180 мкм/с (переход от ZnF_2 к Zn), т. е. к возрастанию электронной плотности на ~ 4.5 ат. ед. Следовательно, принимая в области малых ξ_0 зависимость $\Delta|\Psi(0)|^2 \sim \xi_0^{-3}$, получим $\xi_{0min} \sim 2.5 \text{ \AA}$, что согласуется с общепринятыми значениями $\xi_{0min} \sim (0.5-30) \text{ \AA}$ [18].

Отметим, 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 $T_c < 10$ К с использованием спектроскопии на изотопе ^{67}Zn .

В теории БКШ может быть найдена температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов $\rho(T)$ [12], а с другой стороны, следовало ожидать, что $\rho(T) \sim [\text{IS}]_T / [\text{IS}]_0$. Поэтому на рис. 8 приведена теоретическая зависимость ρ от параметра $x = 1.76(k_0T/\Delta)$ (здесь k_0 — постоянная Больцмана, Δ — энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника, взятая из [12]) вместе с нашими данными по зависимости $[\text{IS}]_T / [\text{IS}]_0$ от параметра x для различных металлоксидов меди. Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов.

Особенность соединений, данные для которых приведены на рис. 8, заключается в том, что для узлов Cu(1) и Cu(2) было обнаружено различие в величинах $[\text{IS}]_0$. Очевидно, это является следствием пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар. Тем не менее и для узлов Cu(1), и для узлов Cu(2) обнаруживается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены методологические основы исследования электронной структуры металлоксидов меди с помощью $^{67}\text{Zn}^{2+}$, внедряемого в решетку в результате радиоактивного распада материнских атомов ^{67}Cu и ^{67}Ga , являющихся собственными атомами по отношению к исследуемому соединению.

Реализованная методология:

— устраняет проблемы неопределенности положения мессбауэровского зонда в кристаллической решетке;

— исключает проблему компенсации избыточного заряда мессбауэровского зонда (и, как следствие, исключает некорректность расчетов кристаллического ГЭП из-за появления дополнительных источников ГЭП);

— сопоставление экспериментальных и расчетных параметров ядерного квадрупольного взаимодействия позволяет надежно определять пространственное распределение электронных дефектов как в ионных, так и в полуметаллических кристаллах;

— использование кристаллического мессбауэровского зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$, внедряемого в металл-

оксиды меди в результате радиоактивного распада материнских атомов, являющихся собственными атомами по отношению к исследуемому соединению, позволяет проводить экспериментальное исследование изменения электронной плотности в металлических узлах решеток ВТСП при переводе их в сверхпроводящее состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bednorz J.G., Müller K.A.* // *Z. Phys. B.* 1986. V. 64. P. 189–193.
2. *Forkel-Wirth D.* // *Reports on Progress in Physics.* 1999. V. 62. P. 527–683.
3. *Rigamonti A., Borsa F., Carretta P.* // *Reports on Progress in Physics.* 1998. V. 61. P. 1367–1543.
4. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин П.П.* // *ФТТ.* 1995. Т. 35. С. 1265–1291.
5. *Надь Д.* Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов / Под ред. Вертеш А.М.: Наука, 1998. 399 с.
6. *Бондаревский С.И., Еремин В.В., Серегин Н.П.* // *Фундаментальные исследования в технических университетах: Материалы V Всероссийской конф. по проблемам науки и высшей школы.* СПб., 2001. С. 121.
7. *Иркаев С.М.* // *Научное приборостроение.* 1999. Т. 9, № 3. С. 21–32.
8. *Masterov V.F., Nasredinov F.S., Seregin N.P., Seregin P.P.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. P. 8291–8299.
9. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П.П.* // *ФТТ.* 1997. Т. 39. С. 2118–2122.
10. *Takigawa M., Hammel P.C., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C., Thompson J.D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. P. 1865–1868.
11. *Мастеров В.Ф., Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Иркаев С.М.* // *ФТТ.* 1995. Т. 37. С. 3400–3406.
12. *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости. М.: Наука, 1970. 312 с.
13. *Shier J.S., Taylor R.D.* // *Phys. Rev.* 1968. V. 174. P. 346–350.
14. *Wu Y., Pradhan S., Boolchand P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. P. 3184–3187.
15. *Sinnemann Th., Job R., Rosenberg M.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 4941–4944.
16. *Yun-Bo Wang, Guo-Hui Cao, Yang Li, Xin Ju, Long Wei, Wei-Fang Wu* // *Physica C.* 1997. V. 282–287. P. 1057–1058.
17. *Насрединов Ф.С., Серегин Н.П., Серегин П.П.* // *ФТП.* 2000. № 34. С. 275–277.
18. *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Гинзберга Д.М.* М.: Мир, 1990. 580 с.

19. Серегин Н.П., Серегин П.П. // ЖЭТФ. 2000. № 118. С. 1421–1427. *Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
20. Yvon K., Francois M. // Z. Phys. B. 1989. V. 76. P. 415–456.
21. Svane A., Antoncik E. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 1944–1947.

Материал поступил в редакцию 25.03.2002.

MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY AS A METHOD OF STUDYING THE ELECTRON STRUCTURE OF HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTORS

S. M. Irkaev, N. P. Seregin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The potential of Mössbauer emission spectroscopy as a tool for electron structural studies of high-temperature superconductors is demonstrated by the example of $^{67}\text{Cu}(^{67}\text{Zn})$ and $^{67}\text{Ga}(^{67}\text{Zn})$ isotopes. It is shown that the method allows one to obtain the spatial distribution of electron defects in crystals — as well as to investigate the electron density changes in metal lattice nodes of copper metal oxides when they are transferred to the superconductive state.