

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В УЗЛАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПРИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

*Представлены результаты расчета изменения электронной плотности в узлах одномерной кристаллической решетки Кронига—Пенни при сверхпроводящем фазовом переходе: переход от нормальной к сверхпроводящей фазе сопровождается возрастанием электронной плотности в центре элементарной ячейки, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии для  $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ ,  $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ).*

Согласно микроскопической теории Бардина—Купера—Шриффера (БКШ) в основе явления сверхпроводимости лежат эффекты возникновения при температуре ниже критической температуры  $T_c$  связанных состояний электронов (так называемых куперовских пар) и последующего образования бозе-конденсата куперовских пар [1]. Иными словами, переход от нормального к сверхпроводящему состоянию есть переход от системы электронов, описываемой блоховскими волновыми функциями, к системе электронов, описываемой единой когерентной волновой функцией, так что распределение электронной плотности в кристаллической решетке сверхпроводника должно различаться при температурах выше и ниже температуры  $T_c$ .

Мессбауэровская спектроскопия позволяет обнаружить изменение электронной плотности в узле кристалла, содержащего мессбауэровский зонд, при переводе кристалла из нормального в сверхпроводящее состояние путем измерения центра тяжести мессбауэровского спектра зонда при температуре выше и ниже температуры перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Является очевидным, что сравнение экспериментальных (данные мессбауэровской спектроскопии) и теоретических величин изменения электронной плотности при сверхпроводящем фазовом переходе может служить критерием выбора моделей, описывающих явление сверхпроводимости.

В настоящей работе представлены результаты расчета изменения электронной плотности в узлах одномерной кристаллической решетки Кронига—Пенни при сверхпроводящем фазовом переходе, а также результаты экспериментального определения изменения электронной плотности в узлах кристаллических решеток металлоксидов меди  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) с использованием данных эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ).

**Расчет изменения электронной плотности  
в узлах кристаллической решетки Кронига—Пенни**

Электронная плотность фермионного газа в нормальном состоянии представлялась в виде

$$\rho_F(x) = \sum_{k=-k_f}^{k=k_f} |\varphi_k(x)|^2, \quad (1)$$

где  $k$  — волновое число; оно находится из периодических граничных условий  $\varphi[x + N(a + b)] = \varphi(x)$  и равно

$$k = -\frac{\pi}{a + b} + \frac{2\pi}{N(a + b)}l, \quad (2)$$

здесь  $l = 1, 2, \dots, N$ ,  $k_f$  — волновое число, отвечающее энергии Ферми  $\varepsilon_f$ ,

$$\varphi_k(x) = u_k(x) \exp(ikx) \quad (3)$$

— одноэлектронные блоховские волновые функции, причем для области  $0 < x < a$  справедлива зависимость

$$u_k = A \exp[i(\alpha - k)x] + B \exp[-i(\alpha + k)x], \quad (4)$$

где  $\alpha$  — есть функция от  $k$ , и она определяет энергию электрона  $\varepsilon$ , а коэффициенты  $A$  и  $B$  связаны условием  $u_k(0) = u_k(a)$  и условием нормировки

$$N \int_0^a |u_k(x)|^2 dx = 1.$$

В модели Кронига—Пенни задаются ширина ямы  $a$ , ширина потенциального барьера между ямами  $b$ , высота потенциального барьера  $V_0$ , число атомов в решетке  $N$ ,  $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \rightarrow \infty$ , и  $\frac{\beta^2 ab}{2} \rightarrow P$ , где  $m$  — масса электрона, а  $P$  характеризует энергию связи электрона с решеткой. Функция  $\alpha(k)$  определяется из уравнения

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka, \quad (5)$$

закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 \alpha^2(k)}{2m}, \quad (6)$$

а для  $u_k(x)$  справедливо выражение

$$u_k(x) = A\{\cos(\alpha - k)x + \gamma_1 \cos(\alpha + k)x + \gamma_2 \sin(\alpha + k)x + \\ + i[\sin(\alpha - k)x + \gamma_2 \cos(\alpha + k)x - \gamma_1 \sin(\alpha + k)x]\}, \quad (7)$$

где

$$\gamma_1 = -\frac{-\sin(\alpha + k)a - \sin(\alpha - k)a + \sin 2\alpha a}{2[1 - \cos(\alpha + k)a]}; \quad (8)$$

$$\gamma_2 = -\frac{1 - \cos(\alpha + k)a - \cos(\alpha - k)a + \cos 2\alpha a}{2[1 - \cos(\alpha + k)a]}. \quad (9)$$

В сверхпроводящем состоянии электронная плотность считалась равной сумме электронных плотностей бозе-конденсата и оставшегося ферми-газа

$$\rho_B = N_C \rho_C(x) + \sum_{k=-k_f+\delta k}^{k=k_f-\delta k} |\varphi_k(x)|^2, \quad (10)$$

где  $N_C$  — число куперовских пар,  $2\delta k = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{N_C}{N}$  — область в пространстве волновых векторов около уровня Ферми, в которой происходит спаривание,

$\rho_C(x) = \int_0^{Na} |\Psi(q, x)|^2 dq$  — зарядовая плотность куперовской пары, состоящей из

двух электронов с координатами  $q$  и  $x$ ,  $\Psi(q, x)$  — ее волновая функция, которая находится из решения уравнения Шредингера

$$[H_o(q) + H_o(x) + U(q, x)]\Psi(q, x) = E\Psi(q, x), \quad (11)$$

где  $U(q, x)$  — энергия взаимодействия двух электронов куперовской пары,  $H_o(x)$  — гамильтониан электрона, который не взаимодействует со вторым электроном куперовской пары

$$H_o(x)\varphi_k(x) = |\xi(k)|\varphi_k(x), \quad (12)$$

где  $|\xi(k)|$  — закон дисперсии,  $\varphi_k(x)$  — одноэлектронная волновая функция в модели Кронига—Пенни, причем согласно теории ферми-жидкости Ландау отсчет энергии ведется от уровня Ферми  $\varepsilon_f$  (т. е. от значения  $\varepsilon$  при  $k = k_f$ ).

Волновая функция куперовской пары представлялась в виде

$$\Psi(q, x) = \sum_k c_k \varphi_k(q) \varphi_{-k}(x), \quad (13)$$

и, подставив (13) в (11), получали уравнение для коэффициентов разложения  $c_k$  волновой функции  $\Psi(q, x)$  по собственным функциям гамильтониана (12). В этом уравнении имеются матричные элементы межэлектронного парного взаимодействия

$$U_{kk'} = -g, \quad \text{при } (k_f - \delta k) < k, k' < (k_f + \delta k)$$

и

$U_{kk'} = 0$ , если  $k$  и  $k'$  лежат вне указанного интервала.

Иными словами, предполагалось, что эффективное взаимодействие между электронами носит характер притяжения только в узкой области  $\delta k$  вблизи уровня Ферми.

Решая (13) относительно  $c_k$ , имеем

$$c_k = \frac{gJ}{2|\xi(k)|-E}, \quad (14)$$

$$J = \sum_{k'=k_f-\delta k}^{k'=k_f+\delta k} c_{k'}, \quad (15)$$

и, подставив (14) в (13), получаем уравнение для энергии  $E$ :

$$\frac{1}{g} = \sum_{k'=k_f-\delta k}^{k'=k_f+\delta k} \frac{1}{2|\xi(k')|-E}. \quad (16)$$

В случае положительных  $g$  существует решение с  $E < 0$ , т. е. существует связанное состояние с  $J = 1$ . Для плотности состояний, равной  $\frac{Na}{2\pi} \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f}$ ,

энергия связанного состояния

$$E = \frac{2\delta k}{1 - \exp\left[\frac{2\pi}{gNa} \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f}\right]} \cdot \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f}, \quad (17)$$

где  $\left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f}$  есть значение производной одночастичной энергии по  $k$  при  $k=k_f$ , и оно связано с законом дисперсии соотношением

$$|\xi(k)| = \left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f} |k - k_f|, \quad (18)$$

а коэффициенты  $c_k$  определялись как

$$c_k = \frac{g}{2|\xi(k)|-E}. \quad (19)$$

Таким образом, для расчета волновых функций  $\Psi(q,x)$  куперовских пар:

- $\varepsilon(k)$  определялось по соотношению (6), значения  $\alpha^2(k)$  брались из (5), а значения  $k$  — из равенства (2);

- учитывалось, что  $\left. \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f} = \frac{\hbar^2}{m} \alpha_f \left. \frac{\partial \alpha(k)}{\partial k} \right|_{k=k_f}$  (здесь  $\alpha_f$  есть значение

$\alpha$  при  $k = k_f$ );

- $|\xi(k)|$  определялись из (18);

- $c_k$  определялись из выражения (14);

- коэффициенты  $c_k$  считались для  $k$  в интервале  $(k_f - \delta k) < k < (k_f + \delta k)$ ;

- учитывалось, что

$$E = \frac{2\delta k}{1 - \exp\left[\frac{2\pi}{gNa} \cdot \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}\bigg|_{k=k_f}\right]} \cdot \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}\bigg|_{k=k_f} = \frac{2\hbar^2 \alpha_f \delta k}{m \left\{ 1 - \exp\left[\beta \frac{\varepsilon_f}{g}\right] \right\}} \cdot \frac{\partial \alpha(k)}{\partial k}\bigg|_{k=k_f},$$

где  $\beta = \frac{4\pi}{Na\alpha_f} \cdot \frac{\partial \alpha(k)}{\partial k}\bigg|_{k=k_f}$ .

Задавались следующие параметры: число атомов в периодической структуре  $N$ , постоянная решетки  $a$ , безразмерный параметр взаимодействия электрона и решетки  $P$ , отношение уровня Ферми к матричному элементу межэлектронного парного взаимодействия  $\frac{\varepsilon_f}{g}$ , диапазон энергетических уровней, в котором следует учитывать притяжение электронов друг к другу  $\delta k$ . Нормировка  $\Psi(q, x)$  проводилась из условия

$$\int_0^{Na} \int_0^{Na} |\Psi(q, x)|^2 dq dx = \sum_k c_k^2 = 2. \quad (20)$$

На рис.1 приведены зависимости  $\rho_F(x)$  и  $\rho_B(x)$  для случая  $N=500$ ,  $a=1 \text{ \AA}$ ,  $P=4$ ,  $\frac{\varepsilon_f}{g}=3,2$  и  $\delta k = \frac{2\pi}{a} \frac{80}{N}$ . Видно, что переход от нормальной к сверхпроводящей фазе сопровождается возрастанием зарядовой плотности в центре элементарной ячейки, где методом мессбауэровской спектроскопии измеряется зарядовая плотность  $|\Psi(0)|^2$ . Естественно, на периферии элементарной ячейки зарядовая плотность уменьшается при переходе от нормальной к сверхпроводящей фазе.

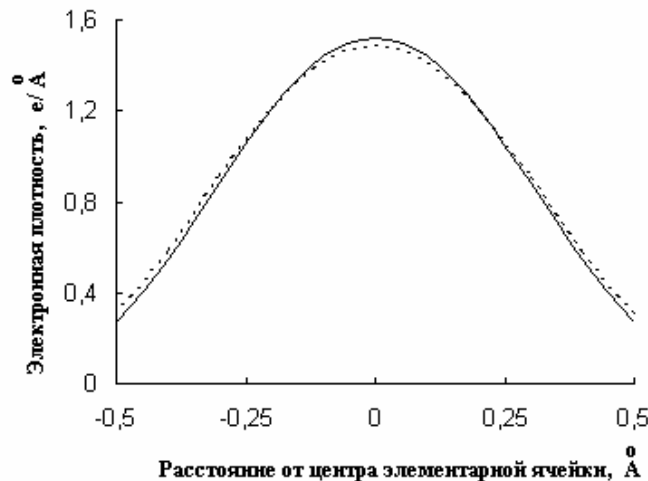


Рис. 1. Зависимости электронной плотности от расстояния от центра элементарной ячейки для обычной (штриховая линия)

и сверхпроводящей (сплошная линия) фаз ( $N=500$ ,  $a=1 \text{ \AA}$ ,  $P=4$ ,  $\frac{\varepsilon_f}{g}=3,2$  и  $\delta k = \frac{2\pi}{a} \frac{80}{N}$ )

На рис. 2 приведена зависимость относительной разности электронной плотности в центре элементарной ячейки для сверхпроводящей и нормальной фаз  $\frac{\rho_B(0) - \rho_F(0)}{\rho_F(0)}$  от  $\frac{\varepsilon_f}{g}$ . Видно, что уменьшение  $\frac{\varepsilon_f}{g}$  (т. е. переход к фазам с более высокими значениями  $T_c$ ) сопровождается возрастанием  $\frac{\rho_B(0) - \rho_F(0)}{\rho_F(0)}$ .

### Экспериментальное определение изменения электронной плотности

Как отмечалось, изменение электронной плотности в узле кристалла, содержащего мессбауэровский зонд, при переводе кристалла из нормального в сверхпроводящее состояние возможно обнаружить путем измерения центра тяжести мессбауэровского спектра зонда при температуре выше и ниже температуры перехода вещества в сверхпроводящее состояние. Объясняется это тем, что температурная зависимость центра тяжести мессбауэровского спектра  $S$  (при условии постоянства давления  $P$ ) определяется выражением [2]:

$$\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_V + \left(\frac{\delta D}{\delta T}\right)_P, \quad (21)$$

где первый член описывает температурную зависимость изомерного сдвига при постоянном объеме, и третий член описывает зависимость доплеровского сдвига второго порядка  $D$  от температуры. Появление члена  $\left(\frac{\delta I}{\delta T}\right)_V$  вызвано изменением электронной плотности кристалла, и именно этот эффект ожидается при переходе кристалла из нормального в сверхпроводящее состояние.

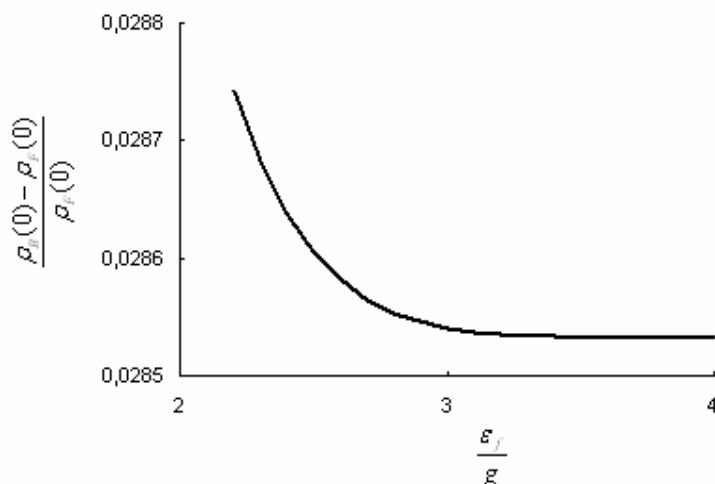


Рис. 2. Зависимость относительной разности электронной плотности в центре элементарной ячейки для сверхпроводящей и нормальной фаз  $\frac{\rho_B(0) - \rho_F(0)}{\rho_F(0)}$  от отношения уровня Ферми к матричному элементу

межэлектронного парного взаимодействия  $\frac{\varepsilon_f}{g}$  ( $N=500$ ,  $a=1 \text{ \AA}$ ,  $P=4$ , и  $\delta k = \frac{2\pi}{a} \frac{80}{N}$ )

Обнаружение куперовских пар методом мессбауэровской спектроскопии должно быть наиболее благоприятным для случая высокотемпературных сверхпроводников (имеющих минимальный масштаб куперовской корреляции), если используется зонд, для которого  $\frac{\Delta}{2G} > 10$  (здесь  $\Delta$  — максимально достижимая разность изомерных сдвигов мессбауэровских спектров в обычной и сверхпроводящей фазах,  $G = \frac{\hbar}{\tau_0}$  — естественная ширина ядерного уровня,  $\tau_0$  — среднее время жизни ядерного уровня). Выбор объектов для исследования должен также учитывать необходимость введения в узлы решетки мессбауэровского зонда.

Все эти условия выполняются для случая мессбауэровского зонда  $^{67}\text{Zn}$  в решетках металлоксидов меди при использовании эмиссионного варианта мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{67}\text{Cu}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) (возможно введение материнского изотопа  $^{67}\text{Cu}$  в процессе синтеза в узлы меди, так что дочерний изотоп  $^{67}\text{Zn}$  также оказывается в медном узле решетки [3]) и  $^{67}\text{Ga}$  ( $^{67}\text{Zn}$ ) (для металлоксидов меди, содержащих в своем составе редкоземельные металлы (РЗМ), материнский изотоп  $^{67}\text{Ga}$  оказывается в узлах РЗМ, так что дочерний изотоп  $^{67}\text{Zn}$  также оказывается в РЗМ узле решетки [4]), при этом возникает возможность исследования пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар. Описание приготовления безносительных радиоактивных изотопов  $^{67}\text{Cu}$  и  $^{67}\text{Ga}$  можно найти в работе [5], а детали синтеза мессбауэровских источников металлоксидов меди, легированных  $^{67}\text{Cu}$ , описаны в работе [6].

Алгоритм обработки экспериментальных данных был следующим: определялось положение центра тяжести спектра  $S$  для данного соединения (сверхпроводящего и контрольного, причем в качестве контрольных объектов, для которых не наблюдалось перехода в сверхпроводящее состояние, были выбраны соединения, полученные путем термообработки соответствующих сверхпроводящих образцов) при различных температурах; строились температурные зависимости  $S$  для контрольного и сверхпроводящего соединения; для контрольных соединений согласно формуле (21) определялись температуры Дебая и температурная зависимость дебаевского сдвига  $D(T)$  аппроксимировалась полиномом; для сверхпроводящего соединения для каждой температуры, при которой измерялся спектр, определялась разность  $I = [S - D]$  (здесь  $D$  — расчетное значение доплеровского сдвига), строилась температурная зависимость  $I$ , которая аппроксимировалась полиномом, и путем экстраполяции этой зависимости на  $T \rightarrow 0$  К определялось предельное значение изомерного сдвига  $I_0$ .

В качестве типичного примера на рис. 3 приведены температурные зависимости  $S$  для узлов  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Cu}(2)$  и  $\text{Y}$  в решетках сверхпроводящего и контрольного соединения  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ . Зависимости  $S(T)$  существенно различаются для контрольного и сверхпроводящих материалов: для контрольного образца зависимости для узлов  $\text{Cu}(1)$  и  $\text{Cu}(2)$  описываются теоретической зависимостью дебаевского сдвига  $D(T)$  с  $\theta = 410$  К во всей области температур, тогда как аналогичные зависимости для сверхпроводящего образца в области температур  $T > T_c$  описываются такой же функцией  $D(T)$ , а при  $T < T_c$  зависимость  $S(T)$  становится более резкой, хотя при переходе через  $T_c$  для всех соединений резких скачков в вели-

чине  $S$  не наблюдается. Значение  $I_0$  тем больше, чем выше  $T_c$ , а для соединений, включающих позицию иттрия и две позиции меди, величина  $I_0$  — наибольшая для узлов Cu(2), существенно меньше для узлов Cu(1) и минимальна для узлов Y. На рис. 4 приведены зависимости  $I_0 = f(T_c^{-1})$  — для узлов меди Cu(1), Cu(2) и Y — для случая экспоненциальной аппроксимирующей функции.

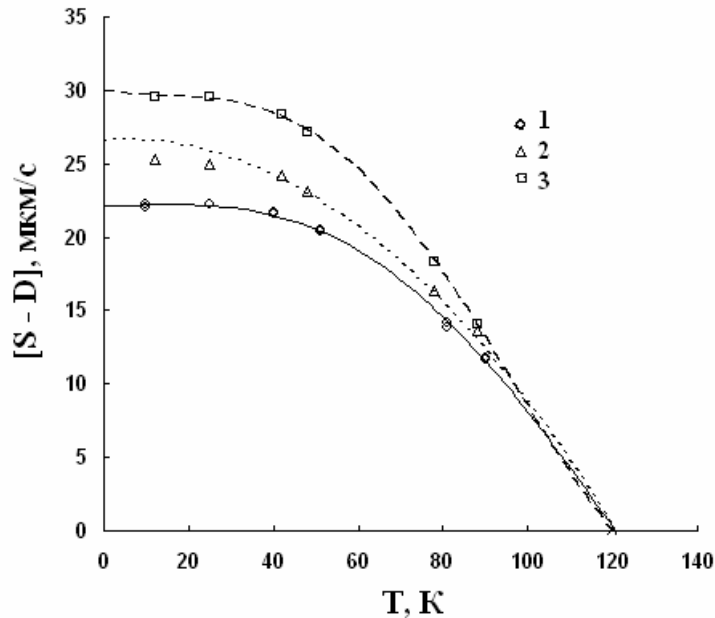


Рис. 3. Температурные зависимости центра тяжести  $S$  мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  в узлах Cu(1) и Cu(2) контрольного и сверхпроводящего соединения  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ : 1 — узлы Cu(1) и Cu(2) контрольного соединения; 2 — узлы Cu(1) сверхпроводящего соединения; 3 — узлы Cu(2) сверхпроводящего соединения.

Сплошная линия соответствует теоретической температурной зависимости  $S$  для случая доплеровского сдвига второго порядка при  $\theta = 400$  К

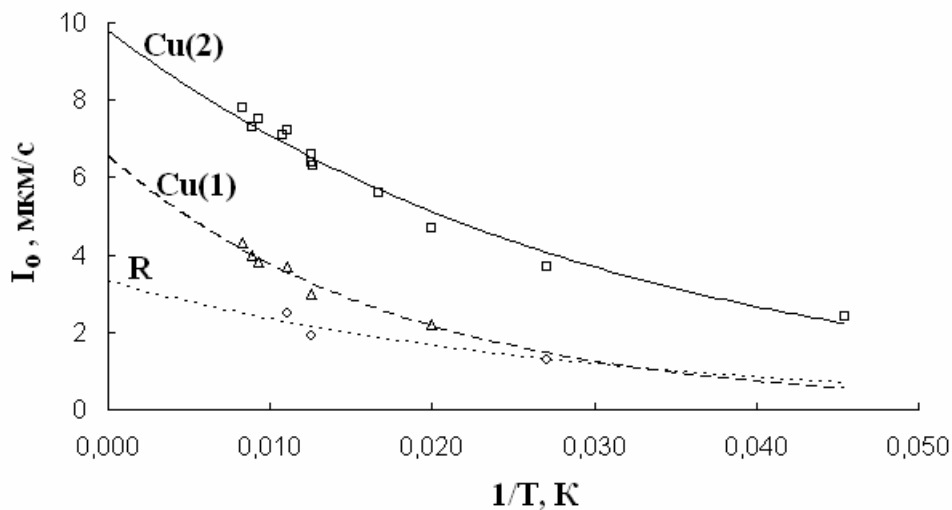


Рис. 4. Зависимость  $I_0$  от  $T_c^{-1}$  для узлов Cu(1), Cu(2) и R в соединениях  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ )



Величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров  $^{67}\text{Zn}$  непосредственно связана с изменением электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$

$$I = \alpha \Delta\rho, \quad (22)$$

(здесь  $\Delta\rho$  — разность релятивистских электронных плотностей на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  в нормальном и сверхпроводящем образцах,  $\alpha$  — калибровочная постоянная изотопа  $^{67}\text{Zn}$ ), причем величины  $I_0$  характеризуют электронную плотность, создаваемую бозе-конденсатом в условиях, когда все электроны проводимости находятся в составе бозе-конденсата куперовских пар.

Следовательно, зависимость на рис. 4 свидетельствует, что с ростом  $T_c$  возрастает величина  $\Delta\rho$ , и это отражает факт возрастания электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  при переходе от несверхпроводящей к сверхпроводящей фазе. Зависимость  $\Delta\rho$  от  $T_c^{-1}$  возникает вследствие того, что изменение электронной плотности при сверхпроводящем переходе должно зависеть от размера куперовских пар. Действительно, стандартная корреляционная длина  $\xi_0$  («размер» куперовской пары при  $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ) в теории БКШ определяется как  $\xi_0 \sim T_c^{-1}$ , и поэтому на рис. 4, по сути, приведена зависимость  $I_0$  от  $\xi_0$ . Видно, что эта зависимость носит экспоненциальный характер для всех узлов:

$$I_0 \text{ (мкм/с)} = [6,5 \pm 0,4] \exp\left[-\frac{56(K)}{T_c(K)}\right] \text{ — для узлов Cu(1),}$$

$$I_0 \text{ (мкм/с)} = [9,8 \pm 0,4] \exp\left[-\frac{33(K)}{T_c(K)}\right] \text{ — для узлов Cu(2),}$$

$$I_0 \text{ (мкм/с)} = [3,2 \pm 0,4] \exp\left[-\frac{35(K)}{T_c(K)}\right] \text{ — для узлов R.}$$

Оказалось, что максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах  $^{67}\text{Zn}$  при сверхпроводящем переходе составляет для узлов Cu(1)  $\Delta\rho = 0,10(1)$  ат. ед. и для узлов Cu(2)  $\Delta\rho = 0,18(1)$  ат. ед., и эти величины соответствуют минимально возможным «размерам» куперовской пары  $\xi_0^{\min}$  в подрешетках Cu(1) и Cu(2). Существование минимального «размера» куперовских пар связано с невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами, меньшим некоторой критической длины. Если считать, что в области малых  $\xi_0$  имеет место соотношение  $\Delta\rho^2 \sim \xi_0^{-3}$ , то получим  $\xi_0^{\min} \sim 5 \text{ \AA}$  — для подрешетки Cu(1), и  $\xi_0^{\min} \sim 2,5 \text{ \AA}$  — для подрешетки Cu(2). Эти величины согласуются с общепринятыми значениями  $\xi_0^{\min} \sim (0,5-30) \text{ \AA}$ .

Таким образом, установлено, что для сверхпроводников в области  $T > T_c$  температурная зависимость  $S$  определяется доплеровским сдвигом второго порядка, тогда как в области  $T < T_c$  на величину  $S$  влияет также процесс появления куперовских пар и их бозе-конденсация. Понижение температуры увеличивает влияние указанного процесса на величину  $S$ , поскольку с понижением температуры увеличивается доля бозе-конденсата.

В общем случае температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов  $\rho(T)$  может быть записана выражением [1]

$$\rho(T) = 1 - \frac{2\beta E_F}{k_F^5} \int_0^\infty \frac{k^4 \exp(\beta E_k)}{(\exp(\beta E_k) + 1)^2} dk, \quad (23)$$

где  $E_F = \frac{k_F^2}{2m}$  — энергия Ферми,  $m$  — эффективная масса электрона,  $k$  — волновой вектор,  $k_F$  — значение волнового вектора на поверхности Ферми,  $E_k$  — энергия  $k$ -состояния,  $\beta = \frac{1}{k_0 T}$ ,  $k_0$  — постоянная Больцмана.

С другой стороны, следовало ожидать, что  $\rho \sim \frac{I_T}{I_0}$  (здесь  $I_T$  и  $I_0$  — измеренные сдвиги при температуре  $T$  и  $T = 0$  К). Поэтому на рис. 5 приведена теоретическая зависимость  $\rho$  от параметра  $x = 1,76 \frac{k_0 T}{\Delta}$  [здесь  $\Delta = 3,06 k_0 \sqrt{T_c(T_c - T)}$  — энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника], взятая из работы [1], вместе с нашими данными по зависимости  $\frac{I_T}{I_0}$  от параметра  $x$ . Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин.

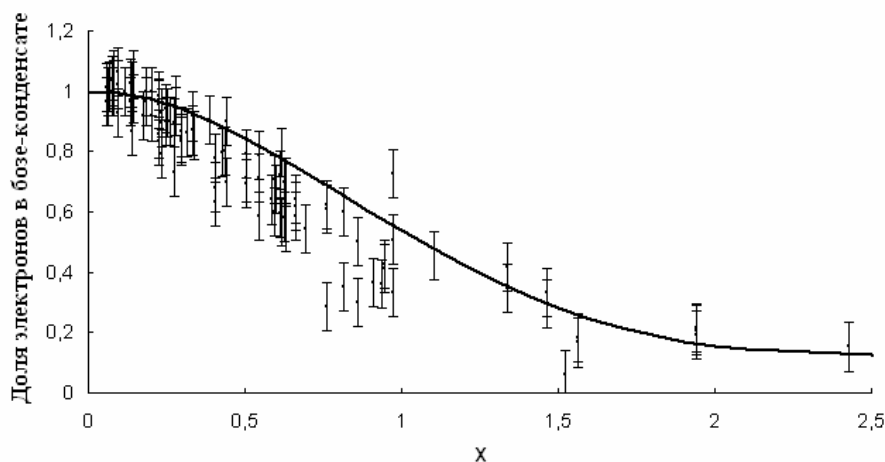


Рис. 5. Зависимость  $\frac{I_T}{I_0}$  от параметра  $x = 1,76 \frac{k_0 T}{\Delta}$ .

Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра  $x$  [1]. Точками представлены данные для узлов Cu(1), Cu(2) и R в соединениях  $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_4$ ,  $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ )

Является неожиданным удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов высокотемпературных сверхпроводников. В литературе об-

суждалась проблема применимости или неприменимости модели БКШ для описания свойств высокотемпературных сверхпроводников, и поэтому следует с осторожностью относиться к обнаруженному нами согласию между теоретической и экспериментальной зависимостями эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра  $x$  и к возможности использовать теорию БКШ в ее немодифицированном виде для описания высокотемпературной сверхпроводимости. Это согласие следует рассматривать как доказательство того, что процессы образования куперовских пар и их бозе-конденсация должны быть обязательными в любой теории высокотемпературной сверхпроводимости.

\* \* \*

Для металлоксидов меди установлены соотношения между микроскопическими параметрами эксперимента (изменением электронной плотности) и теорией (стандартной корреляционной длиной): изменение электронной плотности в узлах кристаллической решетки данной подрешетки при сверхпроводящем фазовом переходе тем больше, чем меньше стандартная корреляционная длина для данной подрешетки, и в сверхпроводящей фазе существует минимально возможное значение стандартной корреляционной длины  $\xi_0^{\min}$ , причем для соединений, включающих несколько подрешеток, величина  $\xi_0^{\min}$  различна для различных подрешеток. Полученные результаты находятся в согласии с данными по расчету изменения электронной плотности в узлах кристаллической решетки Кронига—Пенни.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости. М., 1970.
2. Серегин П. П. Физические основы мессбауэровской спектроскопии. СПб., 2002.
3. Бондаревский С. И., Мастеров В. Ф., Серегин П. П. Центры меди в полупроводниковой и сверхпроводниковой фазах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  // ФТТ. 1990. Т. 32. Вып. 10. С. 3150–3154.
4. Насрединов Ф. С., Серегин Н. П., Серегин П. П., Бондаревский С. И. Мессбауэровское исследование двухэлектронной акцепторной примеси цинка в кремнии // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 3. С. 275–277.
5. Бондаревский С. И., Еремин В. В., Серегин Н. П. Новые экологически безопасные и высокоэффективные методы сепарации радионуклидов широкого спектра применения: наука, техника, ядерная медицина // Труды международной конференции «Экологические проблемы и пути их решения в XXI веке: образование, наука, техника». СПб., 2000. С. 82–84.
6. Серегин Н. П., Насрединов Ф. С., Бондаревский С. И. Исследование высокотемпературных сверхпроводников методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии // Труды международной конференции «Экологические проблемы и пути их решения в XXI веке: образование, наука, техника». СПб., 2000. С. 94–96.

*A. Marchenko, V. Volkov, P. Seregin*

## **CHANGING ELECTRONIC DENSITY IN SITES OF CRYSTALLINE LATTICE UNDER SUPERCONDUCTING PHASE TRANSITION**

*Presented are results of the calculation of the changes electron density in sites of one dimensional crystalline lattice Kronig-Penney during superconducting phase transition: the transition from normal to superconducting phase is accompanied by electronic density growth in the elementary cell centre that is in agreement with the data of Mossbauer spectroscopy for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ ,  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ ,  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ),  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1, 2$ ) u  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  ( $n = 1, 2, 3$ ).*