

ИЗМЕРЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА УРОВНЕ ФЕРМИ С ПОМОЩЬЮ "КИСЛОРОДНОГО НАСОСА" В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Ю.М.Гербштейн, Ф.А.Чудновский, В.Н.Андреев,
А.К.Кузьмин, Н.Е.Тимощенко, С.Л.Шохор

В высокотемпературном сверхпроводнике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в окрестности уровня Ферми обнаружен пик плотности электронных состояний, связанный со структурным фазовым переходом.

Оксидные сверхпроводники состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ характеризуются высокой решеточной подвижностью кислорода, в результате которой при температурах выше $400 - 500^\circ\text{C}$ достаточно быстро устанавливается равновесие^{1, 2}. Равновесие приводит к равенству химических потенциалов электронов в оксиде и газе. Отсюда простая связь между химическим потенциалом электронов в оксиде μ_e и давлением кислорода в газовой фазе P , (см., например,³)

$$\mu_e = \frac{1}{4}\mu_{\text{O}_2} = -\frac{kT}{4}\ln P + C \quad (1)$$

Здесь μ_{O_2} – химический потенциал молекулы кислорода, 4 – число свободных химических активных электронных состояний в молекуле O_2 , C – константа.

Согласно (1), изменяя равновесное давление кислорода от P_i до P_{i+1} , изменим энергию Ферми на величину

$$\Delta E_F^{(i)} = \Delta\mu_e = -\frac{kT}{4}\ln\frac{P_{i+1}}{P_i} \quad (2)$$

Как и все термодинамические равенства, выражение (2) является точным. При изменении равновесного давления в последовательности $P_1, P_2, \dots, P_i, \dots$, получим соответствующие изменения энергии Ферми

$$E_F^{(i)} = E_F^{(0)} + \sum_{i=1}^i \Delta E_F^{(i)}, \text{ где } E_F^{(0)} \text{ – константа. Чтобы}$$

образец привести в равновесие с газообразным кислородом под давлением P_i , его прокаливали при 500°C в течение 2,5 часов. Чтобы сохранить достигнутое значение $E_F^{(i)}$, образец закаливали, сбрасывая в металлическую камеру.

В настоящей работе мы, опираясь на соотношение (2), изменяли энергию Ферми образца на $\Delta E_F^{(i)}$. Затем экспериментально определяли число атомов кислорода, необходимое для этого изменения $\Delta x_i = x_i - x_{i+1}$. Плотность электронных состояний на уровне Ферми определяли как

$$\tilde{n}(E_F^{(i)}) = \frac{2\Delta x_i}{\Delta E_F^{(i)} \tilde{v}} \quad (3)$$

где $2\Delta x_i$ – число электронных состояний, вносимых Δx_i атомами кислорода, или число дырок, всплывающих при этом на поверхность Ферми, $\tilde{v} = \tilde{m}/D$ – объем образца, рассчитываемый через массу и плотность.

Значения x_i, x_{i+1} определяли с помощью устройства, изображенного на рис. 1. Образец 1, насыщенный кислородом, например, при P_i , помещали в кварцевую нагревательную камеру 2, к выходу которой последовательно подсоединены два кислородных насоса (КН) 3, 4. КН – это трубка из стабилизированной двуокиси циркония с наружным и внутренним платиновыми электродами, к которым в данном случае прикладывали разность потенциалов 0,4 В плюсом к наружному электроду. Выделяющийся при нагревании образец кислород

переносили потоком аргона в КН 3, разогретый до температуры 700°С. При этой температуре КН становится ионопроводящим устройством и эффективно откачивает кислород из внутреннего объема наружу. Измеряли $J_i(\tilde{t})$ – ионный ток через КН в зависимости от времени. Площадь под этой кривой в кулонах, деленная на заряд иона O^{2-} , дает x_i – число атомов кислорода, выделившихся из образцов. С помощью КН 4 контролировали полноту откачки, достигаемой в КН 3.

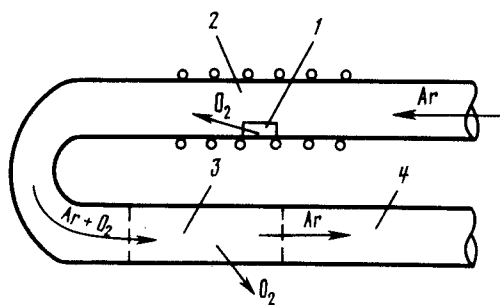


Рис. 1

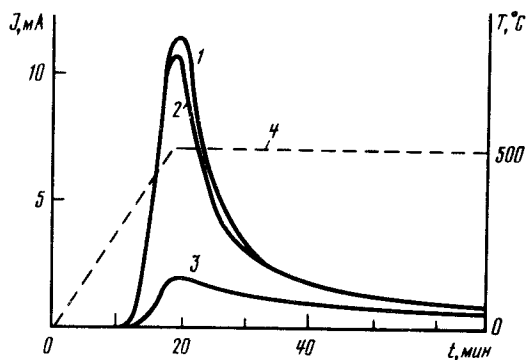


Рис. 2

Рис. 1. Устройство для определения количества выделяющегося из образца кислорода: 1 – образец, 2 – нагревательная камера, 3, 4 – суперионные кислородные насосы (КН)

Рис. 2. Зависимости O^{2-} -ионного тока через КН от времени, связанные с термостимулированным выделением кислорода из образца, предварительно насыщенного кислородом при давлениях: 1 – 12,8 ат, 2 – 6,4 ат, 3 – 0,0125 ат, 4 – зависимость температуры образца от времени

Исследовали поликристаллический образец с размерами микрокристаллов $\lesssim 10$ мкм. После насыщения его кислородом при давлении $P_1 = 12,8$ ат получили зависимость $J_1(t)$, приведенную на рис. 2, кривая 1. Интегрирование ее дает $x_1 = 4,04 \cdot 10^{19}$. Такое количество выделившегося кислорода изменило состав образца на 0,52 атома кислорода на элементарную ячейку. Кривая 2 отражает зависимость $J_2(\tilde{t})$, полученную на том же образце после следующего прокаливания в кислороде при $P_2 = 6,4$ ат. В этом случае из образца выделилось $x_2 = 3,89 \cdot 10^{19}$ атомов кислорода. Подставив в (3) $\Delta x_1 = x_1 - x_2 = 0,15 \cdot 10^{19}$, $\tilde{m} = 85,6$ мг, $D = 6,19$ г · см⁻³, а также заданное согласно (2) значение $\Delta E_F^{(1)} = 11,7$ мВ, получили для плотности электронных состояний значение $\tilde{n}(E_F^{(11)}) = 1,8 \cdot 10^{22}$ см⁻³ эВ⁻¹. Выполнили 11 таких измерений, увеличивая каждый раз E_F на 11,7 мВ. Кривая 3 отражает последнюю из этой серии зависимость $J_{11}(t)$, полученную после прокаливания образца в кислороде при $P_{11} = 0,0125$ ат.

Таким образом получили ряд значений плотности состояний $\tilde{n}(E_F^{(1)}), \dots, \tilde{n}(E_F^{(11)})$, отмеченных точками на рис. 3, кривая 1. Видно, что эта функция резко возрастает по мере приближения к точке $E_F = 100$ мВ. ($E_F^{(1)}$ принято равным нулю). Согласно (3) резкий рост $\tilde{n}(E_F)$ означает резкое выделение из образца атомов кислорода, число которых можно определить по разности площадей под кривыми 1 и 3 на рис. 2. Оно оказалось равным $2,3 \times 10^{21}$ см⁻³ или 0,4 атома на элементарную ячейку. Согласно 4 это изменение химического состава связано со структурным фазовым переходом из орторомбической-1 в орторомбическую-2 фазу.

Кривая 2 на рис. 3 отражает зависимость температуры сверхпроводящего перехода от энергии Ферми $T_c(E_F^{(i)})$. Значения T_c были получены из измерений магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и соответствуют 50%-му уровню от максимального значения $\chi(T)$. Между кривыми 1 и 2 наблюдается очевидная корреляция, подтверждающая переход образца в орторомбическую-2 "50-градусную" фазу.

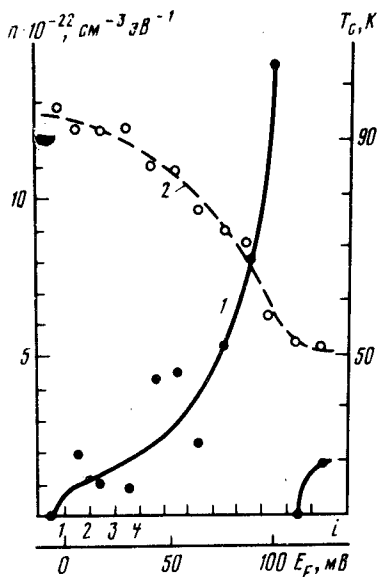


Рис. 3. Зависимости от энергии Ферми: 1 – плотности электронных состояний, 2 – температуры сверхпроводящего перехода

Обратим внимание на взаимосвязь между функциями $\tilde{n}(E_F^{(i)})$ и $\tilde{n}(E)_{E_F = \text{const}}$, связанную с перенормировкой электронного спектра из-за электрон-фононного взаимодействия. Другими словами, электроны, возбужденные до энергий, соответствующих пику $\tilde{n}(E_F)$, "тянут" решетку в орторомбическую-2 фазу, возбуждая соответствующие колебательные моды. Это обстоятельство может оказаться немаловажным в формировании высокотемпературной сверхпроводимости оксидов.

Авторы благодарят А.Г.Аронова, М.С.Бреслера, Б.П.Захарченко за интерес к работе и полезные обсуждения.

Литература

1. Monod P., Ribault M., D'Yvoire F. et al. J. de Phys., 1987, 48, 1369.
2. Fueki K., Kitazawa K., Kishio K. et al. ACS Symposium Series 351: Chemistry of High-Temperature Superconductors, ed. Nelson D.L., Wittingham M.S., George T.F., 1987, Washington, p. 38.
3. Hartung R. Z. Phys. Chem., 1973, 254, 393.
4. Nakazawa Y., Ishikawa R., Takabatake T. et al. Jp. Appl. Phys., Pt 2, 1987, 26 (5), L796.