

УДК 538.945

## ЭФФЕКТ МЕЙССНЕРА В НЕДОДОПИРОВАННОЙ ФАЗЕ ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

К. В. Мицен, О. М. Иваненко, С. Ю. Буркин

*Изучена зависимость объема сверхпроводящей (мейсснеровской) фазы  $V_m$  от уровня допирования в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Найдено, что  $V_m$  монотонно уменьшается с понижением допирования, обращаясь в нуль при том же значении  $\delta \sim 0.3$ , что и  $T_c$ . Сделан вывод, что в ВТСП понижение  $T_c$  при уменьшении допирования, как и увеличение температуры открытия псевдощели  $T^*$ , связаны с уменьшением среднего размера сверхпроводящих кластеров. Данный вывод свидетельствует о необычном механизме сверхпроводимости в ВТСП.*

Механизм высокотемпературной сверхпроводимости остается до сих пор, спустя 20 лет после открытия [1], загадкой для исследователей. Особенно много споров в настоящее время ведется относительно природы “недодопированной” фазы ВТСП, которая на фазовой диаграмме этих соединений соответствует малым концентрациям легирующей примеси или, как это принято называть в физике ВТСП, малым уровням допирования. В этой области фазовой диаграммы наблюдается много загадочных явлений, таких как псевдощель [2], аномальный эффект Нернста [3], отрицательное магнетосопротивление [4] и др.

Выяснение природы этих эффектов и их связи с уровнем допирования и, собственно, с механизмом высокотемпературной сверхпроводимости являются предметом интенсивных теоретических изысканий. Однако практически все существующие в настоящее время теоретические модели построены на предположении, что электронная структура этих кристаллов пространственно однородна вплоть до масштабов, сравнимых с длиной когерентности  $\xi$ . Это позволяет рассматривать электронную структуру в рамках зонной теории и использовать хорошо развитый математический аппарат.

В то же время, многочисленные эксперименты указывают на принципиально неоднородный характер электронной структуры ВТСП в области недодопирования. На это указывают результаты сканирующей туннельной микроскопии [5], EXAFS (исследование тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения) [6], ЯМР [7] и др. Масштаб наблюдаемой неоднородности составляет порядка нм и сравним с длиной когерентности  $\xi$ .

Ранее в работе [8] была предложена модель ВТСП, основанная на предложенном авторами механизме формирования в ВТСП отрицательных-U центров (negative-U centers – NUC). Отличительным свойством NUC является зависимость энергии этого центра от числа электронов на нем. Так, энергия двукратно занятого NUC меньше, чем энергия однократно занятого, т.е. два электрона имеют на NUC отрицательную корреляционную энергию. Было показано, что многие аномальные свойства ВТСП могут являться следствием взаимодействия электронов кислородной зоны с этими NUC. Это взаимодействие приводит к сильной перенормировке эффективного межэлектронного взаимодействия при учете процессов рассеяния с промежуточными виртуальными связанными состояниями. NUC, к тому же, играют роль парных акцепторов, приводя к генерации дырочных носителей в  $\text{CuO}_2$  плоскости. Как следует из модели, именно эти носители, в отличие от локализованных допированных зарядов, обеспечивают проводимость в нормальном состоянии.

Было показано, что такие NUC могут образовываться при определенных условиях на некоторых парах соседних ионов  $\text{Cu}$  в  $\text{CuO}_2$  плоскости. Одно из требуемых условий, необходимых для формирования NUC на данной паре ионов  $\text{Cu}$ , есть жесткая локализация допированных дырок в ближайшей окрестности каждого из этих ионов  $\text{Cu}$ . Следствием такой локализации является пространственная неоднородность зонной структуры, что приводит к филаментарному характеру проводимости в  $\text{CuO}_2$  плоскостях (перколяционного типа) вдоль формирующихся цепочек NUC.

Целью данной работы является экспериментальная проверка предсказаний модели [8, 9], касающихся зависимости объема сверхпроводящей фазы от уровня допирования. Согласно модели, предполагающей пространственную однородность зонной структуры и, следовательно, пространственную однородность электронных свойств, объем сверхпроводящей фазы не должен зависеть от допирования и должен равняться полному объему образца. В то же время, в рамках модели [8, 9] объем сверхпроводящей фазы в области недодопирования определяется уровнем допирования и может быть рассчитан на основании анализа статистики кластеров NUC. В ходе работы предполагалось

выполнить измерения магнитной восприимчивости образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  различного состава и на этой основе сделать соответствующие выводы о справедливости той или иной модели.

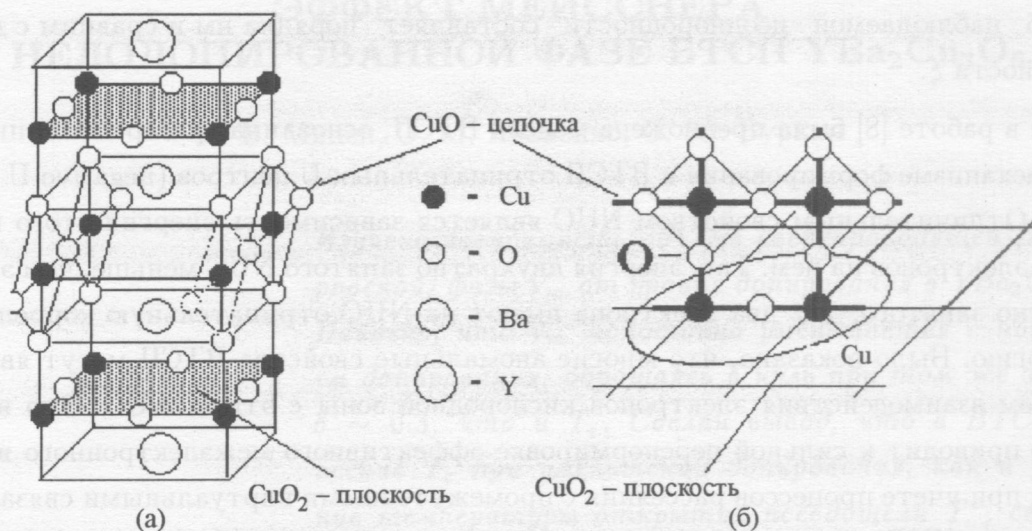


Рис. 1. (а) Элементарная ячейка  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ; (б) Атомные кластеры  $Cu_4O_n$  в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Для формирования NUC на паре соседних Cu ионов в  $CuO_2$  плоскости необходимо, чтобы были заполнены все три кислородные позиции в цепочках над этими Cu ионами.

Формирование отрицательных- $U$  центров в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ . Согласно [8], в  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  NUC образуется на какой-либо данной паре ионов Cu в  $CuO_2$  плоскости при наличии в CuO-цепочке над (под) этой парой ионов трех заполненных кислородных позиций подряд (рис. 1). Суммарная концентрация таких кислородных "троек" при случайном распределении кислородных ионов в цепочках равна  $\delta^3$  в расчете на одну элементарную ячейку  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .

Будем считать, что несколько NUC, лежащих на одной прямой в  $CuO_2$  плоскости, принадлежат одному 1D-кластеру, если ионы меди, на которых они сформированы, образуют непрерывный узельный 1D-кластер в данной  $CuO_2$  плоскости. Соответственно, формирующие данный 1D-кластер NUC ионы кислорода в цепочках будут образовывать непрерывный кислородный 1D-кластер в плоскости цепочек.

Итак, каждому 1D-кластеру NUC в  $CuO_2$  плоскости соответствует непрерывный образующий кластер кислородных ионов в CuO цепочке. Будем считать, что непрерывные последовательности кислородных ионов, относящиеся к соседним цепочкам,



Рис. 2. Кластеры кислородных ионов в цепочках, формирующие конечные кластеры NUC, для случайного распределения (а) –  $\delta = 0.3$  и (б) –  $\delta = 0.6$ . Открытые кружки – ионы кислорода в цепочках, формирующие NUC; обведены кислородные кластеры.

образуют единый 2D-кластер NUC, если они “перекрываются” по 3-м или более ионам кислорода в соседних цепочках (т.е. имеет место перколяция по NUC). Это будет соответствовать образованию непрерывных 2D-кластеров NUC в  $\text{CuO}_2$  плоскостях.

Перколяция по NUC наступает при некоторой пороговой концентрации кислорода  $\delta = \delta_c$ , которая может быть определена для случайного распределения кислородных ионов в цепочках методом Монте-Карло. На рис. 2 приведены полученные таким методом для решетки  $40 \times 40$  картины случайного распределения кислородных ионов в цепочках для  $\delta = 0.3$  и  $\delta = 0.6$ . Кластеры кислородных ионов в цепочках, формирующие конечные кластеры NUC, обведены. Видно, что с увеличением допирования как общее число, так и средний размер кластеров NUC растут и при  $\delta = \delta_c \approx 0.8$  формируется бесконечный (перколяционный) кластер.

*Методика определения сверхпроводящего объема из магнитных измерений.* Одним из основных свойств сверхпроводников является их способность выталкивать магнитное поле, так называемый эффект Мейсснера (идеальный диамагнетизм). Определение объема мейсснеровской части образца (т.е. той его части, из которой выталкивается магнитное поле) дает принципиальную возможность определить количество сверхпроводящей фазы в образце. Во всех металлических сверхпроводниках диамагнитный эффект является полным и при  $T \ll T_c$  восприимчивость равна  $-1/4\pi$  ( $\chi = -(4\pi)^{-1} M_{FC}/H$ ).

В высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), купратах, ситуация далека от такого простого случая, и для них имеет место неполный эффект Мейсснера. В то же время, накоплены результаты, показывающие что даже в основном сверхпроводящем состоянии эти материалы являются неоднородными, поэтому частичный эффект Мейсснера в купратах может быть свойством, присущим этим соединениям. Это и послужило мотивом для постановки задачи – выполнение измерений магнитной восприимчивости в купратах в режиме FC (field cooled) – охлаждения образца ниже  $T_c$  в магнитном поле. Нашей задачей было выяснение связи между  $\chi$  и уровнем допирования  $\delta$  в ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ .

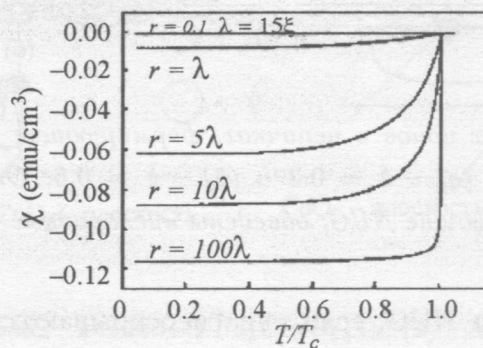


Рис. 3. Расчетная зависимость магнитной восприимчивости сверхпроводящей гранулы размером  $r$  от температуры для различных значений  $r/\lambda_0$ .

Сложность определения абсолютной величины  $\chi$  в купратах вызвана их гранулярной структурой и способностью легко пиннинговать (захватывать) магнитный поток. В результате намагниченность в этих образцах сильно зависит от последовательности измерений. Например, охлаждение образца в магнитном поле и охлаждение его в нулевом поле с последующим включением магнитного поля приводит в результате к различным значениям намагниченности. С другой стороны, присущая данному образцу магнитная восприимчивость должна быть хорошо определена для того, чтобы можно было сравнивать различные образцы. Так как гранулярность образца играет большую роль в данных измерениях, рассмотрим, какие параметры среды влияют на результаты измерений. Гранулярный сверхпроводник можно характеризовать 6-ю различными физическими длинами: длина когерентности  $\xi$ , лондоновская глубина проникновения  $\lambda$ , средний размер гранул  $r$ , макроскопический размер образца  $R$ , средний диаметр джозефсоновской связи  $d_0$  и ширина распределения (разброс) диаметров джозефсоновской

связи  $\Delta d$ . Для гранул с  $r > \xi$  без учета флуктуаций [9] их  $T_c$  должны быть равны  $T_c$  массивного образца. Поскольку магнитное поле проникает в образец сверхпроводника на глубину  $\lambda$ , то диамагнитная восприимчивость, пропорциональная выталкиваемому потоку, будет уменьшаться с  $r$  как  $\chi = Sf(r/l)/4\pi$ . Здесь  $S$  – сверхпроводящий объем, а  $f(r/l)$  – коэффициент, зависящий от формы гранулы и размагничивающего фактора, который для сферической, плоской и цилиндрической гранул равен, соответственно,  $3/2$ ,  $1$  и  $1$ . Для сферической гранулы  $\chi = (3/8\pi) \times [1 - 3(\lambda/r) \times \coth(r/\lambda) + 3(\lambda/r)^2]$ . После подстановки сюда зависимости  $\lambda(T) = \lambda_0 \times [(1 - (T/T_c)^4)^{-1/2}]$  получим зависимость  $\chi(T)$  для различных отношений  $r/\lambda_0$  (рис. 3). Расчет показывает, что  $\chi$  стремится к массивному пределу, т.е. переходу образца в СП состояние как целого, при  $r/\lambda_0 \gg 1$ , уменьшается как  $\chi \propto r$  при  $r \sim \lambda_0$  и как  $\chi \propto r^2$  при  $r \ll \lambda_0$ .

Измерения были выполнены на установке MPMS-XL7 фирмы Quantum Design. Для того чтобы обойти трудности, связанные с измерениями восприимчивости гранулярного сверхпроводника, мы в настоящей работе все сравнительные измерения выполняли на одном и том же образце  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ , изменяя путем соответствующего отжига его состав (т.е. величину  $\delta$ ) без изменения морфологии (т.е. размера и формы составляющих его гранул).

*Результаты.* На рис. 4 показаны типичные зависимости магнитного момента  $M$  от температуры, полученные методом RSO на установке MPMS-7XL на поликристаллическом образце  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  размерами  $1.6 \times 1.6 \times 3.0$  мм<sup>3</sup> в режиме FC. Скорость изменения температуры составляла 2 К/мин и не влияла на результаты измерений. Измерения проводились при охлаждении и при последующем нагреве образца. Магнитное поле изменялось от +50 до -50 Э с переменным шагом: от 10 Э в больших полях до 1 Э в малых полях.

Как следует из полученных результатов, при температурах  $T > T_c$  образец является слабым парамагнетиком ( $M \sim 10^{-5}$  emu). С понижением температуры ниже  $T_c$  образец переходит в диамагнитное состояние, соответствующее выталкиванию магнитного поля из его объема (эффект Мейсснера). Видно, что зависимость  $M(T)$  для этого образца проявляет небольшой гистерезис в полях  $H > 2$  Э, что свидетельствует о частичном захвате магнитного потока гранулами. Это согласуется с тем, что средний размер гранул равен  $\sim 3$  мкм (площадь  $\sim 10$  мкм<sup>2</sup>) и, следовательно, в поле 2 Э через каждую гранулу проникает магнитный поток, равный  $\phi_0$ . Было найдено, что такой гистерезис наблюдается только в образцах с  $\delta > 0.6$ .

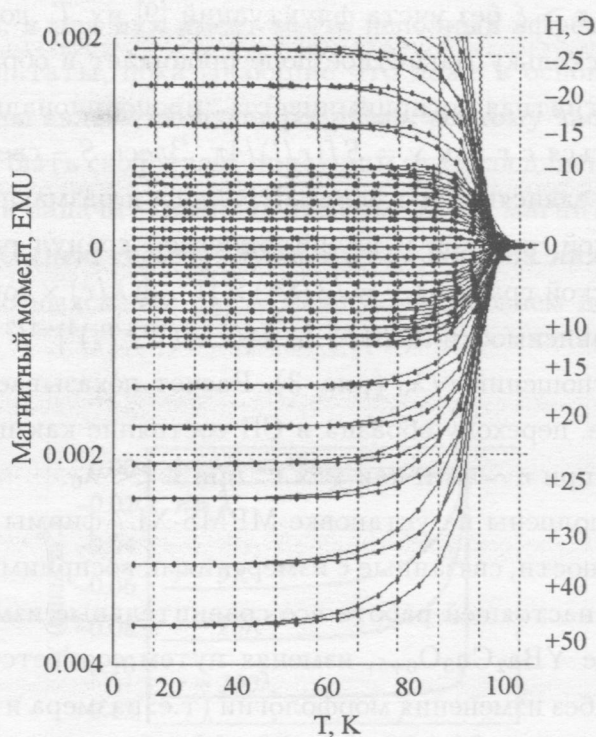


Рис. 4. Зависимости магнитного момента  $M$  от температуры для поликристаллического образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$  размерами  $1.6 \times 1.6 \times 3.0 \text{ мм}^3$  (в режиме FC) в различных магнитных полях.

Другой характерной особенностью зависимостей  $M(T)$  для образцов с  $0.6 < \delta < 0.75$  является возникновение характерных “ступенек” (рис. 5) при некоторой температуре, значение которой зависит от магнитного поля  $H$  и понижается с ростом поля. Эти особенности связаны, как мы считаем, со включением ниже некоторой температуры внутригранулярных джозефсоновских связей между сверхпроводящими кластерами и, как следствие, с дополнительным выталкиванием потока.

На рис. 6 приведена зависимость  $M(H)$  для образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.85}$  при  $T = 5 \text{ К}$ . Как следует из рис. 6, в исследуемой области полей зависимость магнитного момента от поля нелинейна за исключением области малых магнитных полей  $H < 10 \text{ Э}$ .

Результаты измерений  $M(H)$  в области малых полей (в области линейности) были использованы для определения магнитной восприимчивости образцов при  $T = 5 \text{ К}$ . Для каждого образца объемная магнитная восприимчивость определялась как  $\chi = (1/V)dM/dH$ .

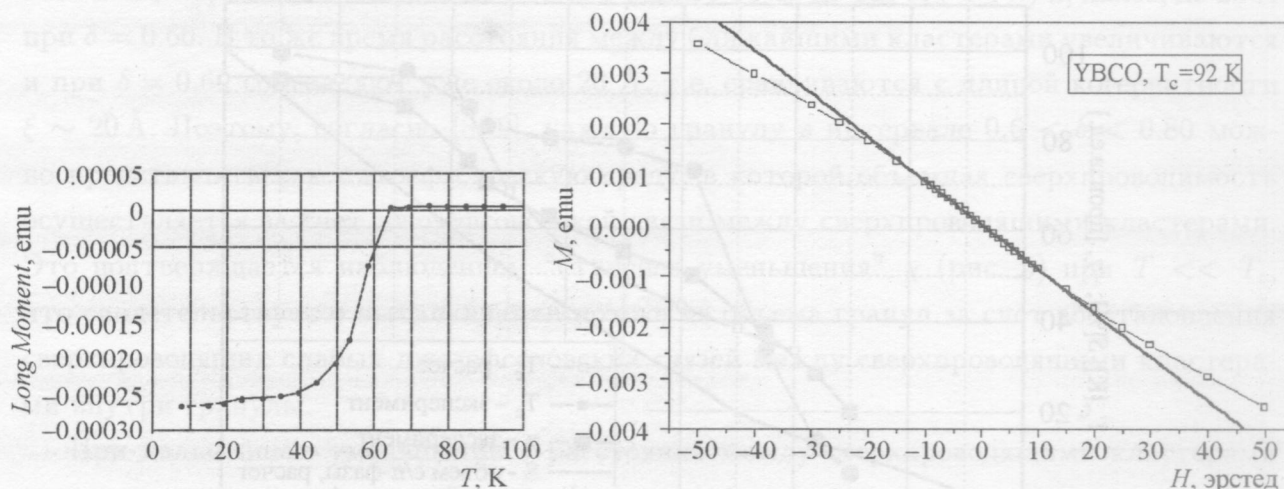


Рис. 5. Зависимость  $M(T)$  для образца  $YBa_2Cu_3O_{6.7}$  в поле 6 Э.

Рис. 6. Открытые квадраты – зависимость  $M(H)$  для образца  $YBa_2Cu_3O_{6.85}$  при  $T = 5$  К. Прямая линия проведена через область линейности  $M(H)$  и ее наклон пропорционален магнитной восприимчивости.

На рис. 7 сплошными кружками показаны результаты измерений магнитной восприимчивости  $\chi$  для поликристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  в зависимости от уровня допирования  $\delta$ . Там же для сравнения приведены экспериментальная зависимость  $T_c(\delta)$  (сплошные квадраты) [10], расчетная зависимость  $T_c(\delta)$  (открытые квадраты) [9] и рассчитанный в настоящей работе в соответствии с [9] объем сверхпроводящей фазы  $S$  в зависимости от  $\delta$  (сплошная линия).

Как видно из рис. 7, на кривой  $\chi(T)$  можно выделить три интервала:  $0.45 < \delta < 0.6$ ;  $0.6 < \delta < 0.8$  и  $0.8 < \delta < 1$ . На первом интервале  $\chi(T)$  быстро падает (более, чем на порядок) с уменьшением допирования, тогда как на двух других наблюдается гораздо более медленный рост (в  $\sim 1.5$  раза). Качественно, ход  $\chi(T)$  напоминает хорошо известную зависимость  $T_c(\delta)$ , демонстрируя, в том числе, два “плато”, отвечающие так называемым 60К- и 90К-фазам. Следует также обратить внимание, что границы интервалов примерно совпадают со значениями концентраций, соответствующих порогам перколяции по узлам ( $\delta = 0.593$ ) и перколяции по NUC ( $\delta \approx 0.80$ ), а вся область существования сверхпроводящей фазы совпадает с расчетной областью существования кластеров NUC.



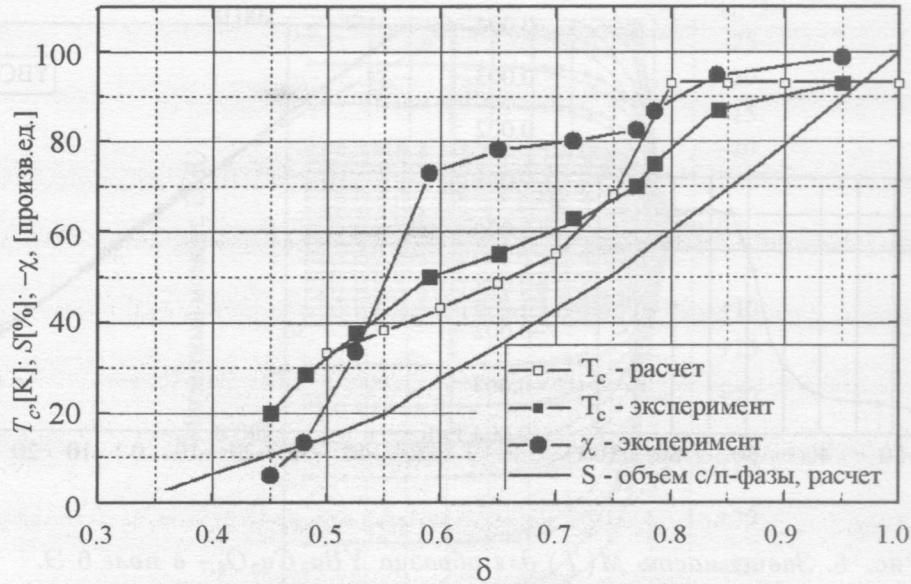


Рис. 7. Результаты измерений магнитной восприимчивости  $\chi$  для поликристаллических образцов  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  в зависимости от уровня допирования  $\delta$  (сплошные кружки); экспериментальная зависимость  $T_c(\delta)$  (сплошные квадраты) [10], расчетная зависимость  $T_c(\delta)$  (открытые квадраты) [9]; рассчитанный в настоящей работе в соответствии с [9] объем сверхпроводящей фазы  $S(\delta)$  (сплошная линия).

**Обсуждение.** Исследования на поликристаллических образцах ВТСП показали [12], что в интервале полей 1–10 Э магнитная восприимчивость  $\chi > -1/4\pi$  и не зависит от поля. Это объясняется тем, что для гранул размером  $\sim$  мкм для входа кванта магнитного потока  $\phi_0 = 20$  Э·мкм<sup>2</sup> необходимы поля  $H > 20$  Э. В то же время для разрыва джозефсоновских связей между гранулами достаточно полей  $H_J > 1$  Э. Поэтому кванты потока не проникают в гранулы и все поле сосредоточено в межгранулярных областях, проникая в гранулы лишь на глубину  $\lambda$ . С уменьшением поля ниже 1 Э  $\chi$  начинает возрастать по абсолютной величине, достигая в полях  $\sim$  мЭ значения  $-1/4\pi$  [12]. С другой стороны, при возрастании поля выше 10 Э оно начинает проникать в гранулы в виде квантов потока, что приводит к уменьшению  $\chi$ . Далее, исходя из этой картины проникновения поля в гранулярный сверхпроводник, мы попытаемся дать объяснение наблюдаемому поведению  $\chi(\delta)$  в рамках модели [8, 9].

Согласно [8, 9], в области  $0.80 < \delta < 1$  (т.е. в области перколяции по NUC) сверхпроводящий кластер заполняет всю гранулу. При уменьшении  $\delta$  ниже порога перколяции по NUC  $\delta_p = 0.80$  средний размер отдельного сверхпроводящего кластера в узком интер-

вале концентраций от  $\delta = 0.80$  до  $\delta = 0.75$  падает от  $\infty$  до  $100 \text{ \AA}$  ( $\ll \lambda$ ) и, далее, до  $20 \text{ \AA}$  при  $\delta = 0.60$ . В то же время расстояния между ближайшими кластерами увеличиваются и при  $\delta = 0.60$  составляют уже около  $20 \text{ \AA}$ , т.е. сравниваются с длиной когерентности  $\xi \sim 20 \text{ \AA}$ . Поэтому, согласно [8, 9], каждую гранулу в интервале  $0.6 < \delta < 0.80$  можно представлять как джозефсоновскую среду, в которой объемная сверхпроводимость осуществляется за счет джозефсоновской связи между сверхпроводящими кластерами. Это подтверждается наблюдением “ступенек уменьшения”  $\chi$  (рис. 5) при  $T \ll T_c$ , что свидетельствует о выталкивании потока из объема гранул за счет восстановления сверхпроводящих слабых джозефсоновских связей между сверхпроводящими кластерами внутри гранулы.

При дальнейшем уменьшении  $\delta$  расстояния между сверхпроводящими кластерами внутри гранулы становятся больше  $\xi$ , и джозефсоновские связи между ними рвутся уже в полях  $H \sim 1 \text{ Э}$ . Магнитное поле начинает свободно проникать в гранулу и восприимчивость резко падает (как  $(Z/\lambda)^2$  ( $Z$  – средний размер кластера)). Именно это и наблюдается в эксперименте.

В то же время, за счет разброса  $\Delta d$  размеров джозефсоновских связей возможно частичное вхождение поля в гранулы (с краев) и при  $0.6 < \delta < 0.80$ , что объясняет относительное уменьшение (по абсолютной величине)  $\chi$  в этом интервале в сравнении со значением  $\chi$  в области  $0.80 < \delta < 1$ .

Таким образом, модель [8, 9] позволяет качественно описать наблюдаемое поведение  $\chi(T)$  во всем диапазоне допирования, что может рассматриваться как ее косвенное подтверждение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-02-16706).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Muller. *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] D. Pavuna, M. Abrecht, D. Ariosa, G. Margaritondo. *Physica C* **364-365**, 484 (2001).
- [3] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, et al. *Phys. Rev. B* **64**, 224519 (2001).
- [4] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, M. Li, et al. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5763 (2001).
- [5] K. McElroy, J. Lee, J. A. Slezak, et al. *Science* **309**, 1048 (2005).
- [6] V. Polinger, D. Haskel, E. A. Stern. *AIP Conf. Proc.* **483**, 241 (1999).
- [7] P. C. Hammel, B. W. Statt, R. Lmartinye, et al. *Phys. Rev. B* **57**, R712 (1998).
- [8] К. В. Мицен, О. М. Иваненко. *УФН* **174**, 545 (2004).

- [9] K. V. Mitsen O. M. Ivanenko. Письма в ЖЭТФ **82**, 144 (2005).  
[10] K. Segawa, Y. Ando. Phys. Rev. Lett. **86**, 4907 (2001).  
[11] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida. Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).  
[12] Y. Tomioka, M. Naito, K. Kashio, et al. Physica C **223**, 347 (1994).

Поступила в редакцию 29 декабря 2006 г.