

ОБ ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ

 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ПРИ $x < 6,5$

*И.В.Александров, А.П.Володин, И.Н.Макаренко,
Л.Е.Свистов, С.М.Стишов*

Исследовано влияние низкотемпературного отжига в условиях, исключающих потерю кислорода, на сверхпроводящие свойства монокристаллов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Показано, что достаточно длительный отжиг приводит к полному исчезновению сверхпроводимости $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x < 6,5$. Туннельные измерения на сверхпроводящем монокристалле с $x \approx 6,32$ показывают, что щелевая особенность ВАХ обнаруживается только на $\sim 60\%$ площади образца. Утверждается, что основное состояние $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x < 6,5$ является диэлектрическим.

Как известно, корреляционные эффекты приводят к диэлектризации электронного спектра соединения двухвалентной меди La_2CuO_4 . Аналогичным образом ожидалось, что соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ с формальной валентностью меди, равной двум, также является диэлектриком¹. Тем не менее, в литературе (см., например,²) имеются сведения, указывающие на проявление сверхпроводящих свойств при составах $x < 6,5$ и отсутствие каких-либо особенностей в точке $x = 6,5$. Однако в работе³ подчеркивалось, что сверхпроводящие свойства соединения $\text{YBa}_3\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x < 6,5$ весьма чувствительны к истории образца. В этой же работе высказывалось мнение, что сверхпроводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x < 6,5$ носит "несобственный" характер и связана с неоднородным распределением кислорода.

В настоящей работе описываются результаты исследования зависимости $T_c(x)$, где T_c — критическая температура для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, с использованием монокристаллических образцов с различным содержанием кислорода, гомогенизированных путем низкотемпературного отжига в атмосфере гелия. Здесь же сообщается о туннельных характеристиках монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с $x = 6,32$.

Для настоящих экспериментов использовались монокристаллические образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с различным содержанием кислорода, приготовленные в ходе работ³. Температура сверхпроводящего перехода регистрировалась бесконтактным методом при наблюдении за вариацией частоты LC-генератора, катушка индуктивности которого содержала исследуемый образец³.

Выбранные образцы исследовались рентгеновским методом с целью определения параметров элементарной ячейки. Далее, после исследования их сверхпроводящих свойств образцы помещались в герметичную печь, заполненную гелием, и нагревались при $T < 400^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов и далее охлаждались со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. После этой процедуры цикл измерений повторялся и образцы подвергались повторному отжигу. В ходе предварительных экспериментов было выяснено, что в процессе описанной выше процедуры валовое содержание кислорода в образцах не меняется с точностью $\pm 0,01$ молекулярных единиц. В настоящей работе контроль за содержанием кислорода осуществлялся при наблюдении за параметрами элементарной ячейки.

В результате проведенных экспериментов оказалось (см. рис. 1), что низкотемпературный отжиг либо не оказывает влияния, либо улучшает качество сверхпроводящего перехода при $x > 6,5$, но приводит к деградации сверхпроводимости вплоть до ее полного исчезновения при $x < 6,5$. Полученная зависимость $T_c(x)$ представлена на рис. 2. Как видно из рис. 2, температура сверхпроводящего перехода практически скачкообразно меняется от нуля до $T \approx 55\text{ K}$ в узком диапазоне концентраций кислорода в области $x \approx 6,5$ (абсолютная концентрация кислорода определялась с точностью порядка $\pm 0,05$

в молекулярных единицах). Укажем, что исследуемые образцы с $x < 6,5$ в нормальной фазе демонстрируют неметаллическую зависимость электрической проводимости от температуры в плоскости ab .

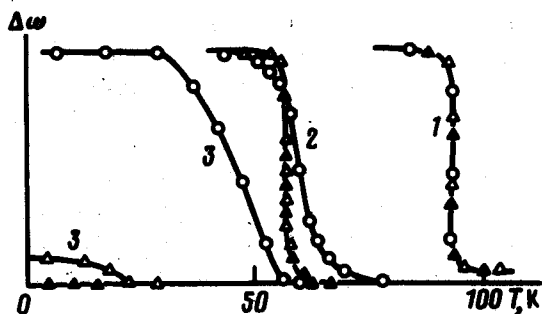


Рис. 1

Рис. 1. Сверхпроводящий переход в монокристаллах $YBa_2Cu_3O_x$ по результатам бесконтактных измерений ($\Delta\omega$ — изменение частоты LC-генератора). Содержание x кислорода в образцах: 1 — 7,0; 2 — 6,6; 3 — 6,44; \circ — данные для исходных образцов; \triangle — после однократного отжига в гелии; \blacktriangle — после повторного отжига (см. текст)

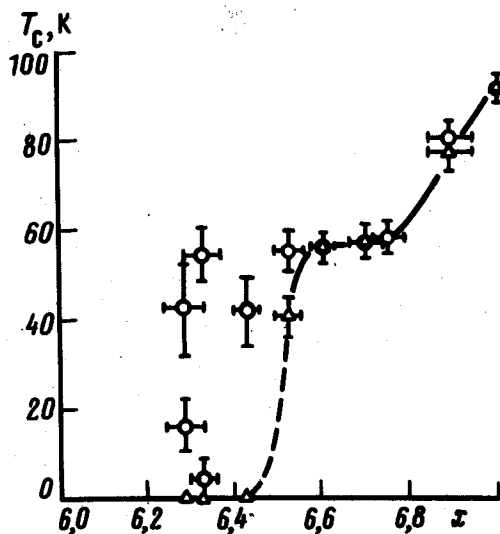


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры сверхпроводящего перехода T_c от содержания кислорода x : \circ — данные для исходных образцов; \triangle — после отжига в гелии

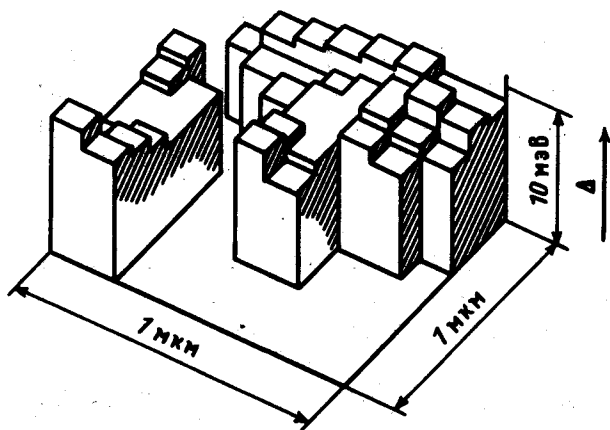


Рис. 3. Распределение энергетической щели Δ по поверхности "закаленного" монокристалла $YBa_2Cu_3O_x$ по данным туннельной микроскопии (диаграмма)

Прежде чем перейти к обсуждению, приведем результаты туннельных экспериментов на образце $YBa_2Cu_3O_x$, $x = 6,32$. Указанный образец являлся типичным представителем исходной партии монокристаллов и после выращивания не подвергался какой-либо обработке. Бесконтактные измерения показывают, что этот образец обладает размытым сверхпроводящим переходом ($T_c \approx 35-65$ К). С помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) при $T = 4,2$ К исследован ряд участков поверхности образца размерами 1×1 мкм в плоскости ab . На таком участке в каждой из 81 точек, отстоящих друг от друга на расстоянии ~ 1000 Å, регистрировались туннельные вольт-амперные характеристики (ВАХ). Процедура, предшествовавшая измерению ВАХ, аналогична опи-

санной в ⁴ и состояла в разрушении при $T = 4,2$ К иглой СТМ тонкого непроводящего поверхностного слоя кристалла с последующим подведением иглы к обнаженной поверхности сверхпроводника до достижения заданного тока вакуумного туннелирования ~ 1 нА (при напряжении ~ 100 мВ). Энергетическая щель определялась по максимумам производных ВАХ. Подчеркнем, что только $\sim 60\%$ полученных ВАХ демонстрируют щелевую особенность ($\Delta_{\text{ср}} = 7,9$ мэВ, см. рис. 3). Этот результат вполне согласуется с нашим заключением о неоднородном распределении кислорода в сверхпроводящих образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ при $x < 6,5$. Параметр $2\Delta_{\text{ср}}/kT$ с учетом неопределенности температуры перехода в общем согласуется с теорией БКШ. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в другой публикации.

Обратимся снова к зависимости $T_c(x)$, представленной на рис. 2. Точка (или область), где скачкообразным образом возникает сверхпроводимость ($x = 6,5$) соответствует формальной валентности меди, равной двум. Естественно, что в этой ситуации отождествление наблюдаемой особенности с переходом Мотта—Хаббарда выглядело бы весьма правдоподобным. В рамках хаббардовской модели металлическая проводимость и сверхпроводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ является результатом легирования "стартового" состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Однако явная асимметрия эффекта легирования, по-видимому, указывает на отсутствие полной гибридизации d -состояний меди и p -состояний кислорода. Можно думать, что электронные состояния, связанные с d -орбиталями меди являются локализованными, по крайней мере при $x < 6,5$. Если подобная ситуация сохраняется и при $x > 6,5$, то тогда сверхпроводимость $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ следует связывать, главным образом, с p -состояниями кислорода ^{5,6}.

Изложенные соображения делают сомнительной связь скачкообразного возникновения сверхпроводимости с возникновением хаббардовского состояния. Скорее всего следует полагать, что хаббардовское расщепление электронных состояний меди, принадлежащей плоскостям CuO_2 , существует при любых концентрациях кислорода. В этой связи в качестве "стартового" состояния может быть разумнее рассматривать состав $\text{YBa}_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{O}_6$, содержащий медь различной валентности, а объяснение особенностей $T_c(x)$ -диаграммы искать в специфике концентрационной зависимости легирующего действия CuO -цепочек и их фрагментов (см. ⁷)¹.

В заключение выражаем благодарность своим соавторам по работе ³ за разрешение использовать соответствующие образцы, а также М.С.Хайкину и И.Б.Альтфедеру за внимание и помощь в работе.

Литература

1. Горьков Л.П., Копнин Н.Б. УФН, 156, 117, 1988.
2. Sava R.J., Batlogg V., Chen C.H. et al. Nature, 1987, 329, 423.
3. Александров И.В., Быков А.Б., Зибров И.П. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 449.
4. Володин А.П., Хайкин М.С. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 466.
5. Emery V.J. Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 2794.
6. Элиашберг Г.М. Письма в ЖЭТФ, 1988, 48, 275.
7. Zaanen J., Paxton A.T., Jepsen O., Anderson. Phys. Rev. Lett., 1988, 60, 2685.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Институт физических проблем
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 января 1989 г.

¹ Укажем, что кроме очевидных особенностей $T_c(x)$ -диаграммы при $x = 6,5$ и $6,75$, следует выделить и концентрацию $6,25$, вплоть до которой все еще возможно возникновение сверхпроводимости (см. рис. 2). При этом же значении x начинает быстро уменьшаться параметр c элементарной ячейки ³.