

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ФИЗИКО ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

ПАВЛОВА Татьяна Леонидовна

**СТРУКТУРА МАГНИТНОГО ПОТОКА
В ОРГАНИЧЕСКИХ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКАХ**

Дипломная работа на соискание ученой степени
бакалавра физико-математических наук

научный руководитель:
д.ф.-м.н. Л.Я.Винников

Черноголовка- 2005

Оглавление

Введение	1
Литературный обзор.....	2
Образцы	6
Методика декорирования.....	7
Описание установки и эксперимента	8
Обработка результатов эксперимента	10
Полученные результаты	11
Заключение.....	14
Литература	15

Введение

Сверхпроводники второго рода были открыты в 1936 г. Шубниковым и др[1]. Теоретическая работа Абрикосова [2] показала, что эти материалы характеризуются соотношением $\kappa > 1/2$, где $\kappa = \lambda/\xi$ -параметр Гинзбурга-Ландау, λ -глубина проникновения, ξ -длина когерентности. В отличие от сверхпроводников первого рода, для них существует область магнитных полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ (H_{c1} - первое критическое поле, H_{c2} - второе критическое поле), где сверхпроводник второго рода находится в смешанном состоянии: магнитное поле проникает в него в виде вихрей (на каждый вихрь приходится квант магнитного потока $\Phi_0 = hc/2e$). Электродинамика (в частности, магнитные и транспортные свойства) сверхпроводников второго рода определяется именно свойствами системы вихрей (вихрей Абрикосова). В связи с этим исследования свойств вихревой структуры вызывают большой интерес, как теоретический, так и практический.

История органических проводников и сверхпроводников начинается с 1954 г., когда впервые были открыты металлические свойства у соединений, не содержащих ни одного металлического атома [7]. Большой толчок к созданию и исследованию органических сверхпроводников дали работы Литтла [8, 9], в которых он высказал предположение, что возможно создание сверхпроводящих материалов с критическими температурами, сравниваемых с комнатной, обусловленными спариванием электронов за счет взаимодействия электронов не с фононами, а с сильно поляризуемыми радикалами. Характерные энергии этих возбуждений на два порядка превышают энергии фононов.

Сверхпроводимость в органических соединениях действительно была обнаружена в 1979 г. [10], для соединения $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, критическая температура которого составляла 0.9 К при приложенном давлении 0.9 кБар . Путем замещения анионов PF_6^- была получена серия сверхпроводящих материалов.

Выяснилось, однако, что механизм спаривания электронов в соединениях типа $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ существенно отличается от предложенного Литтлом, а критическая температура не превышает 3К. Значительный прогресс в области повышения T_c был достигнут при синтезе комплекса BEDT-TTF. Наиболее изученным является сверхпроводник $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ с $T_c = 10,4 \text{ K}$.

В 1990 было обнаружено, что кристалл $\kappa - (\text{BEDT} - \text{TTF})_2\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2)\text{Cl}$ при давлении 0.3 кБар переходил в сверхпроводящее состояние с рекордной температурой перехода $T_c = 12.8 \text{ K}$ для известных $(\text{BEDT} - \text{TTF})\text{X}$ соединений.

Литературный обзор

Магнитный поток проникает в изотропный сверхпроводник II типа в виде квантовых вихрей, которые выстраиваются в решетку, не зависящую от направления приложенного поля. В случае сильно анизотропных сверхпроводников, состоящих из чередующихся проводящих и непроводящих слоев, когда длина когерентности ξ_{\perp} оказывается меньше расстояния между слоями s , применять теорию Гинзбурга-Ландау с введением анизотропного тензора эффективной массы уже нельзя - требуется новая теория, учитывающая дискретность свойств сверхпроводника, которая рассматривает его как набор сверхпроводящих плоскостей, разделенных прослойкой изолятора. Работы Кляйнера [11] и Мюллера [12] по наблюдению микроволнового излучения продемонстрировали, что органические сверхпроводники и кристаллы ВТСП действительно ведут себя как джозефсоновские контакты, число которых соответствует приблизительно числу проводящих слоев.

Благодаря тому, что исследуемые сверхпроводники обладают слоистой кристаллической структурой, сверхпроводимость в них ограничивается проводящими слоями (в ВТСП CuO_2 , в органических соединениях комплекс BEDT-TTF). Они отделяются от соседних плоскостей слабосверхпроводящими, нормальными или даже изолирующими областями кристалла. Трехмерная фазовая когерентность обеспечивается джозефсоновскими токами, протекающими между этими плоскостями. Феноменологическая модель такой слоистой структуры была предложена Лоуренсом и Дониаком [13], которая описывает джозефсоновски-связанные сверхпроводящие слои толщиной d с периодичностью s . Вблизи температуры, где все длины когерентности становятся гораздо больше, чем s , данная модель переходит в модель Гинзбурга-Ландау (для непрерывной среды с коэффициентом анизотропии). В рамках модели Лоуренса-Дониака вихри представляются как массив так называемых панкейков.

Вихревая структура в слоистых сверхпроводниках определяется соотношением четырех основных характерных энергий:

- 1.) энергией взаимодействия абрикосовских вихрей, ответственной за образование упорядоченной вихревой структуры,
- 2.) энергией пиннинга (взаимодействие вихрей с кристаллическими дефектами), отражающей стремление к образованию так называемого "вихревого стекла", т.е. вихревой структуры, сходной по своим свойствам с обычным стеклом,
- 3.) энергией связи между слоями, отражающей стремление к образованию одинаковой вихревой структуры в различных слоях,
- 4.) температурой, являющейся мерой флуктуационных эффектов, приводящих к возникновению "вихревой жидкости", т.е. состояния вихревой структуры, сходной по свойствам с обычной жидкостью.

Явление плавления вихревой решетки может быть описано с использованием

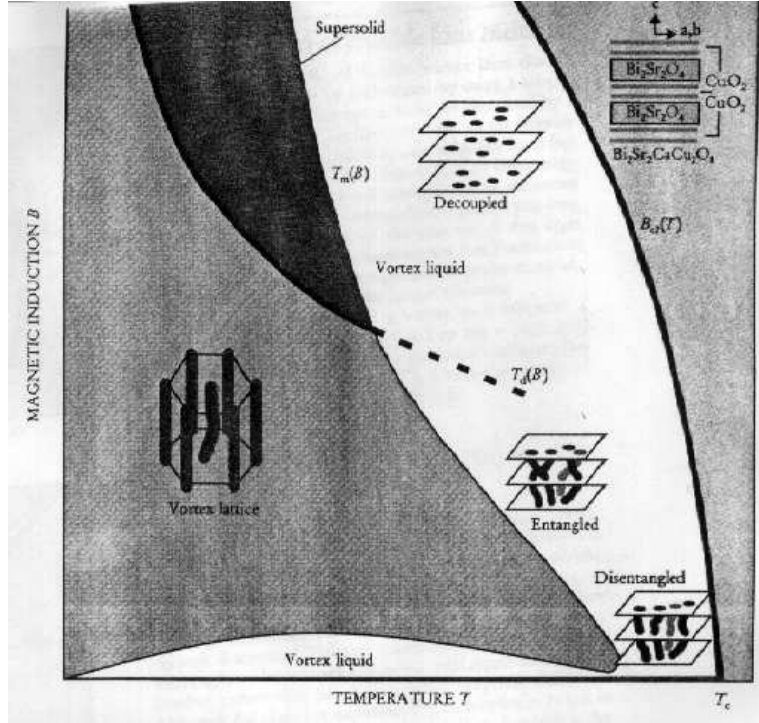


Рис. 1: Теоретическая фазовая диаграмма для сильно анизотропного сверхпроводника BiSrCaCuO . $T_m(B)$ - линия плавления ВР, $T_d(B)$ - линия "расслоения" ВР.

критерия Линдемманна, согласно которому кристалл плавится, если температурные флуктуации атомных позиций $\langle u^2 \rangle^{1/2} = c_L a$ имеют порядок постоянной кристаллической решетки a (параметр Линдемманна $c_L \approx 0, 1 - 0, 2$). На фазовой диаграмме Н-Т (рис.1) существует большая область, соответствующая именно вихревой жидкости, причем $T(H)$ сильно зависит от анизотропии сверхпроводника

$$T_m = \frac{c_L^2 \epsilon_0}{k_b} \left(\frac{m_c}{m_{ab}} \right)^{1/2} \left(\frac{\phi_0}{H} \right)^{1/2}$$

В слоистых сверхпроводниках разрушение порядка вихревой структуры может происходить и иным путем. При определенных условиях может оказаться, что тепловые флуктуации превосходят энергию связи между вихрями в соседних сверхпроводящих слоях, что приведет в области между кривыми $T_m(H)$ и $T_d(H)$ к возникновению новой фазы, называемой "сверхтвердой". В этой фазе в вихревой решетке могут существовать такие необычные дефекты, как простирающиеся как угодно далеко вдоль направления внешнего магнитного поля вакансии и избыточные вихри.

Область вихревой жидкости также делится кривой $T_d(H)$ на две части. Ниже этой кривой должна наблюдаться вихревая жидкость, в которой величина характерных флуктуационных отклонений вихревых линий от прямых между двумя слоями еще не превышает характерное расстояние между соседними вихревыми линиями. Выше этой кривой вихревые нити должны "переплетаться" уже при переходе от одного сверхпроводящего слоя к соседнему, что позволяет рассматривать Абрикосовские вихри в различных слоях, как несвязанные между собой - "двумерные" вихри. Закон сохранения магнитного потока требует в этом случае лишь сохранения числа вихрей при переходе от одного сверхпроводящего слоя к другому. Оценка температуры "расслоения" вихрей [3] :

$$k_B T_d = \frac{\phi_0^2 s}{16\pi^2 \lambda_{\parallel}^2}$$

Рассмотрим теперь сверхпроводник во внешнем наклонном (по отношению к оси c) магнитном поле. В данном случае теория предсказывает большое разнообразие вихревых структур: пересекающиеся вихревые решетки Абрикосовских и Джозефсоновских вихрей (ДВ), наклонные вихревые цепочки, и др. В изотропных (слабо анизотропных) сверхпроводниках магнитное поле просто наклоняет вихревую решетку в сверхпроводнике. Однако в случае сильно анизотропных (слоистых) сверхпроводников, магнитному полю выгоднее проникать в образец в виде Джозефсоновских вихрей. Поэтому основное состояние такого сверхпроводника можно представить суперпозицией разреженной решетки ДВ и плотной решетки Абрикосовских вихрей.

При взаимодействии с током Джозефсоновского вихря панкейки смещаются, возникает конечная энергия взаимодействия между ними и ДВ. Из-за высокой анизотропии решетка ДВ состоит из плотно упакованных стопок вдоль оси c (стопки ДВ), разделенные относительно большими расстояниями. Стопки панкейков, пересекающие ДВ, имеют меньшую энергию по сравнению с остальными, поэтому предпочтительнее будет добавить дополнительный панкейк, расположенный на ДВ. Однако такие смещения деформируют вихревую решетку и увеличивают ее энергию. С другой стороны, когда расстояния между панкейками гораздо больше чем лондоновская длина проникновения λ , энергия дефектов в решетке экспоненциально мала. Это означает, что при некотором поле происходит фазовый переход из слабо деформированной треугольной решетки в деформированную решетку. В последнем случае ряд панкейков, расположенных на ДВ, будет иметь большую плотность по отношению к остальному пространству. Это приводит к появлению смешанного состояния: цепочек, направленных вдоль направления поля (вдоль ДВ), и невозмущенной треугольной решетки между ними. Тогда расстояния между цепочками определяются расстоянием между ДВ [4]:

$$c_y = \sqrt{\sqrt{3}\gamma\Phi_0/(2B_{\parallel})},$$

где γ - параметр анизотропии.

Следовательно, исходя из экспериментальных данных по наблюдению вихревой структуры, можно определить параметр анизотропии сверхпроводника γ (такие эксперименты и были проведены на ВТСП BSCCO [14, 15]):

$$\gamma = \frac{2c_y^2 B_{\parallel}}{\sqrt{3}\Phi_0}$$

Целью настоящей работы является исследование вихревой структуры в органических сверхпроводниках для измерения параметров анизотропии.

Образцы

1. $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$, $\kappa - (BEDT - TTF)_2CuN(CN)_2Br$

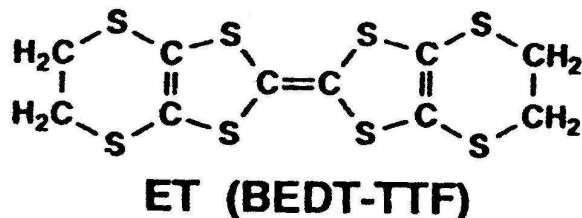
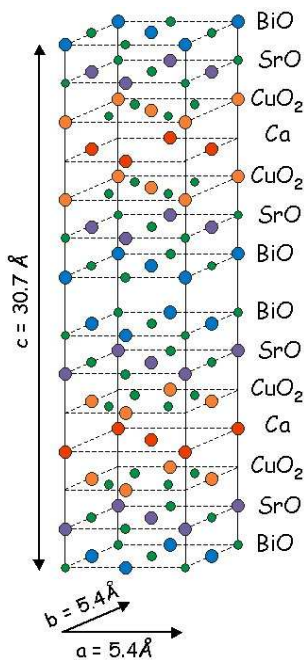


Рис. 2: Химическая формула $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$

Соединения $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$, $\kappa - (BEDT - TTF)_2CuN(CN)_2Br$ представляют собой радикал-катионные соли, имеющие слоистую кристаллическую структуру: проводящие слои, параллельные плоскости bc , формируются взаимно перпендикулярными димерами положительно заряженных радикалов BEDT-TTF и разделены непроводящими анионными слоями.

2. $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8(Bi - 2212)$



Кристалл $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8(Bi - 2212)$, представленный на (рис. 3) состоит из последовательности проводящих плоскостей CuO_2 , чередующихся с другими оксидными слоями. Основным блоком является двойной слой CuO_2 (с прослойкой Ca). Эти блоки разделяются четырьмя оксидными слоями: двумя SrO и двумя BiO .

Рис. 3: Кристаллическая структура $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8(Bi - 2212)$

Методика декорирования

Впервые метод декорирования применил Биттер [16] для наблюдения доменной структуры в ферромагнетиках. В основе метода лежит тот факт, что частица с магнитным моментом μ в неоднородном магнитном поле стремится минимизировать свою потенциальную энергию $-(\mu, H)$. Эссманн и Тройбл [17] и независимо от них Сарма и Мун [18] использовали эту идею для визуализации вихрей в сверхпроводниках второго рода. Поскольку в этом случае требуется разрешение порядка 1000 \AA , требуются магнитные частицы соответствующего размера. Эти частицы образуются в ходе эксперимента путем испарения ферромагнитного вещества в атмосфере гелия над поверхностью образца. Диффузионное движение частиц в атмосфере приводит к слипанию частиц в кластеры, размером менее 10 нм . Малый размер кластеров приводит к тому, что они не являются ферромагнитными. Тем не менее, внешнее магнитное поле приводит к появлению собственного магнитного момента таких кластеров, направленного вдоль внешнего поля. При взаимодействии магнитного момента кластеров с градиентом поля, они движутся в среднем вдоль силовых линий и осаждаются на поверхность в среднем в местах проникновения поля в образец, на котором удерживаются благодаря Ван-дер-Ваальсовскому взаимодействию. Впоследствии картина декорирования наблюдалась в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ).

Описание установки и эксперимента

Блок-схема приведена на рисунке 4:

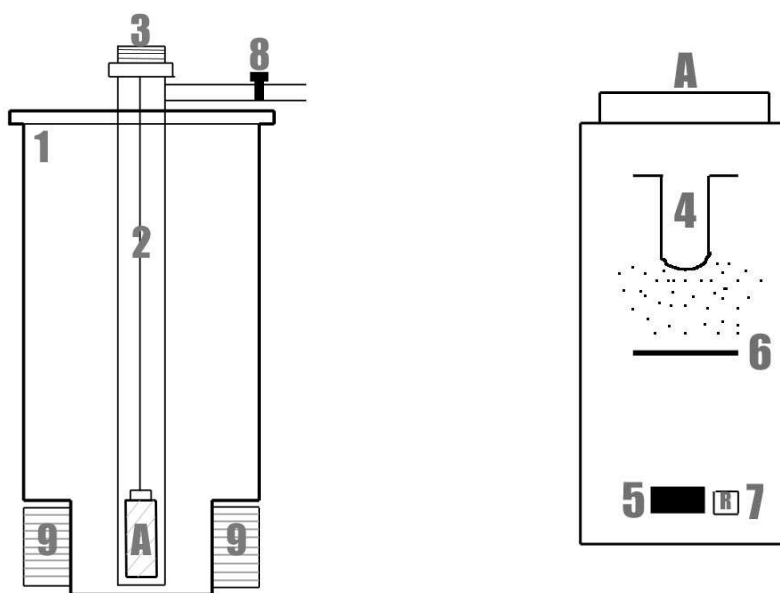


Рис. 4: Блок-схема установки и схема вставки

Основной частью является вставка (2), помещаемая в гелиевый криостат (1). Камера для декорирования (А) размещается в нижней части съемной вставки. В ней находятся: съемный испаритель (4) из вольфрамовой проволоки с напыленным на него железом массой 0.3-0.5 мг; образец на держателе (5), экран (6), резистор-термометр (7). Электрический контакт между вставкой и измерительными приборами осуществляется через разъем (3). В верхней части вставки находится кран (8) для подсоединения к форвакуумному насосу. Там же находится емкостной датчик давления (баротрон), позволяющий контролировать давление гелиевого газа в ходе эксперимента. Снаружи криостата располагается соленоид из медного провода (9), используемый для создания внешнего магнитного поля. Контроль всех параметров и управление экспериментом производится с помощью ПК. Для этой процедуры используется электронный вольтметр типа "Solartron", осуществляющий связь между приборами и компьютером.

На начальном этапе из вставки откачивается воздух, после чего она наполняется гелием и снова производится откачка - этот цикл повторяется 2-3 раза. Затем во вставку снова напускается гелий, и она помещается в охлажденный азо-

том криостат. Включается магнитное поле и образец охлаждается во внешнем магнитном поле до 4.2 К жидким гелием. После полной заливки криостата, включается насос, откачивающий пары гелия в криостате - температура таким образом понижается до 1.8-1.9 К. Показания термометра и баротрона записываются компьютером. Далее на испаритель (4) подается постоянное напряжение, в результате чего он разогревается, и нанесенное на него железо начинает испаряться. Экран (6) препятствует радиационному излучению и прямому попаданию на образец частиц железа с большими скоростями, соответствующими температуре испарения. Такие частицы не успевают бы почувствовать градиент поля и покрывали бы однородно поверхность образца. Вместо этого частицы осаждаются на поверхность в результате медленной диффузии в атмосфере газообразного гелия. В ходе этого процесса они сталкиваются между собой и слипаются, поэтому размер долетевших частиц зависит от продолжительности процесса диффузии, следовательно от концентрации газообразного гелия. Этот размер является важным параметром для декорирования - оптимальный размер частиц составляет несколько нм. Экспериментально подобранное для используемой вставки давление газообразного гелия составляет $\sim 10^{-2}$ Торр при температуре 4.2 К

После проведения эксперимента, вставка достается из криостата и отогревается. При ее наполнении атмосферным воздухом, частички железа, осевшие на поверхности, окисляются.

Обработка результатов эксперимента

В дальнейшем полученная картина распределения частиц железа изучается с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Контраст достигается за счет сочетания топографического контраста с эффектом зарядки диэлектрических слоев оксида железа. Скопления частиц, показывающие места проникновения поля в образец, видны как белые пятна на темном фоне. Количественная информация о структуре проникновения магнитного поля в образец получается путем компьютерной обработки распределения уровня яркости на СЭМ-картинках.

Одним из самых важных параметров вихревой структуры, извлекаемых из полученных фотографий, является взаимное расположение вихрей - для этого производится Фурье-преобразование СЭМ-картинок. Максимумы яркости на Фурье-образе соответствуют вихревым рядам в перпендикулярном направлении в прямом пространстве. Элементарная ячейка на Фурье-образе соответствует Фурье-преобразованию усредненной по всей фотографии элементарной ячейке вихревой структуры в прямом пространстве. Фильтрация Фурье-образа (при отчетливой Фурье-картине) с последующим обратным преобразованием позволяет улучшить качество исходной картины.

Обработка Фурье-образа также может дать количественную информацию не только о геометрии вихревой структуры (углы между вихревыми рядами, расстояния между ними и др.), но и величину внешнего магнитного поля вблизи поверхности образца. Для этого сначала калибруется исходная картина - фотография расчерчивается прямыми линиями с расстоянием между ними $1 \mu\text{m}$ и только затем делается Фурье-преобразование. В итоге, на Фурье-образе получаются резкие максимумы, соответствующие данным прямым - производится калибровка обратного пространства (рис.5). Далее производя измерения длин элементарной ячейки в обратном пространстве (по полученному базису), можно рассчитать расстояния между рядами в прямом пространстве.

Исходя из факта, что на один вихрь приходится квант магнитного потока, можно вычислить магнитную индукцию вблизи поверхности образца по формуле: $B = \phi_0/S$.

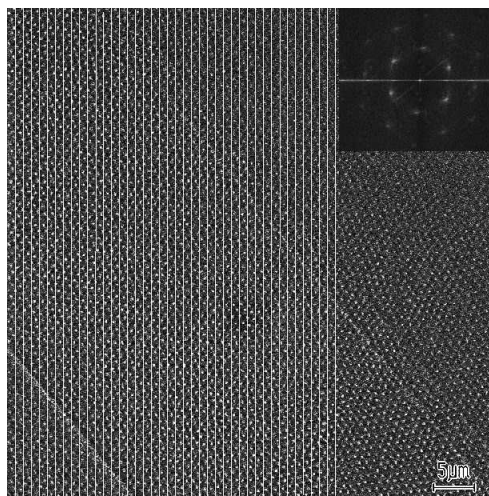


Рис. 5: Обработка результатов: расчерченная на $1 \mu\text{m}$ исходная картинка; сверху фурье-образ с резкими максимумами, соответствующими нашим прямым.

Полученные результаты

Органические сверхпроводники в магнитном поле, перпендикулярном поверхности образца.

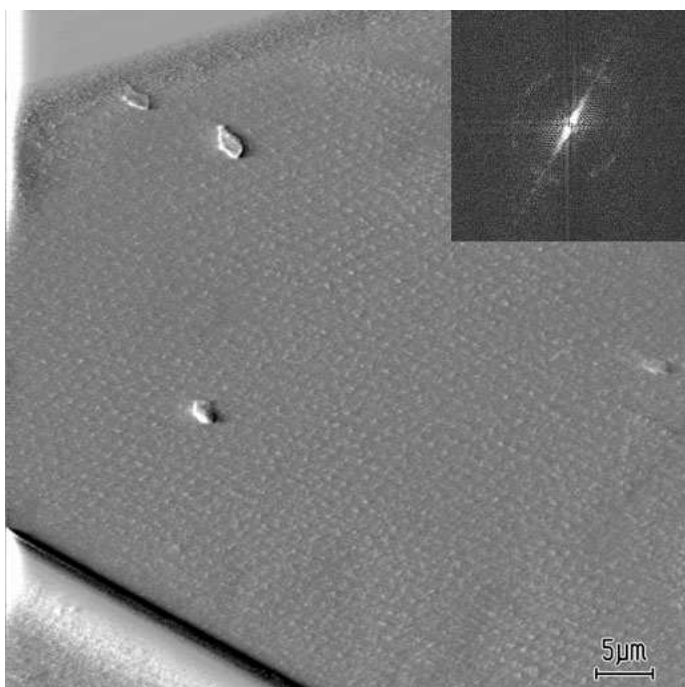


Рис. 6: Вихревая структура в органическом сверхпроводнике $\kappa - (BEDT - TTF)_2CuN(CN)_2Br$ в магнитном поле 15 Э. На вставке Фурье-образ в произвольном масштабе

Если элементарная ячейка вихревой решетки в прямом пространстве являлась бы правильным шестиугольником, то ее Фурье-образ тоже был бы правильным шестиугольником и вписывался бы в окружность. Эксперимент же показывает, что максимумы в обратном пространстве вписываются в эллипс, указывая на то, что вихревая решетка не является идеальной: вытянутость эллипса в одном направлении означает меньшее межплоскостное расстояние в прямом пространстве.

Применение Фурье-анализа позволяет определить координаты максимумов (углов шестиугольника), что соответствует некой усредненной по всей картинке элементарной ячейке, и описать вокруг их эллипс единственным образом.

На рис. 6 приведено неоднородное распределение магнитных частиц на поверхности образца в магнитном поле 15 Э. Светлые пятна на картине маркируют положения вихрей Абрикосова на момент декорирования. На вставке приведен Фурье-образ с центральной части фотографии в произвольном масштабе. Отсутствие резких максимумов говорит об отсутствии дальнего порядка в расположении вихрей. В то же время на исходной картинке можно увидеть присутствие ближнего порядка - у каждого вихря есть, как правило, 6 ближайших соседей.

Изображения хорошо упорядоченной структуры позволяют вычислить анизотропию сверхпроводника в сверхпроводящей плоскости bc . На рис. 6 приведена картина декорирования в магнитном поле и соответствующее ей Фурье-преобразование.

Наиболее простым из факторов, ответственным за образование вихревой решетки, отличной от идеальной, является анизотропия тензора обратных эффективных масс. Поскольку наши органические соединения обладают моноклинной симметрией, то оси b и c физически не эквивалентны и эффективные массы носителей могут отличаться в данных направлениях.

Наши эксперименты приводят к следующим результатам: эксцентриситет эллипса, описанного вокруг шестиугольника в обратном пространстве равен $1,15 \pm 0.04$. Пример построения эллипса приведен на рис. 7. Таким образом, в прямом пространстве минимальное расстояние между вихревыми рядами и максимальное отличаются на 10-15%.

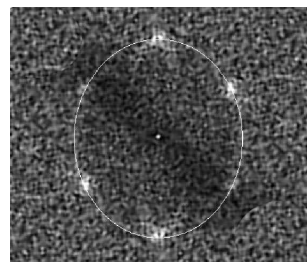


Рис. 7: Описанный эллипс вокруг максимумов Фурье-образа

BSCCO в наклонном магнитном поле.

На рис. 8 приведена картина декорирования BSCCO (Bi-2212) в наклонном магнитном поле (горизонтальная составляющая 15Э). На ней можно увидеть предсказанное теорией смешанное состояние вихревой решетки: наличие цепочек (с большей плотностью панкейков) и вихревой решетки между ними.

Данный эксперимент позволяет вычислить коэффициент анизотропии γ , исходя из формулы [4]:

$$c_y = \sqrt{\sqrt{3}\gamma\Phi_0/(2B_{\parallel})},$$

Проводя Фурье-анализ, мы находим среднее расстояние между цепочками, и зная горизонтальную составляющую магнитного поля, можно вычислить данный параметр сверхпроводящей среды.

К сожалению полученные картины в наклонном поле не являются достаточно четкими, чтобы можно было с хорошей точностью выделять цепочки в смешанном состоянии, для точного определения параметра c_y и следовательно параметра анизотропии γ . Кроме того данные картины не удалось получить на органике, поэтому ведутся дальнейшие исследования в этом направлении.

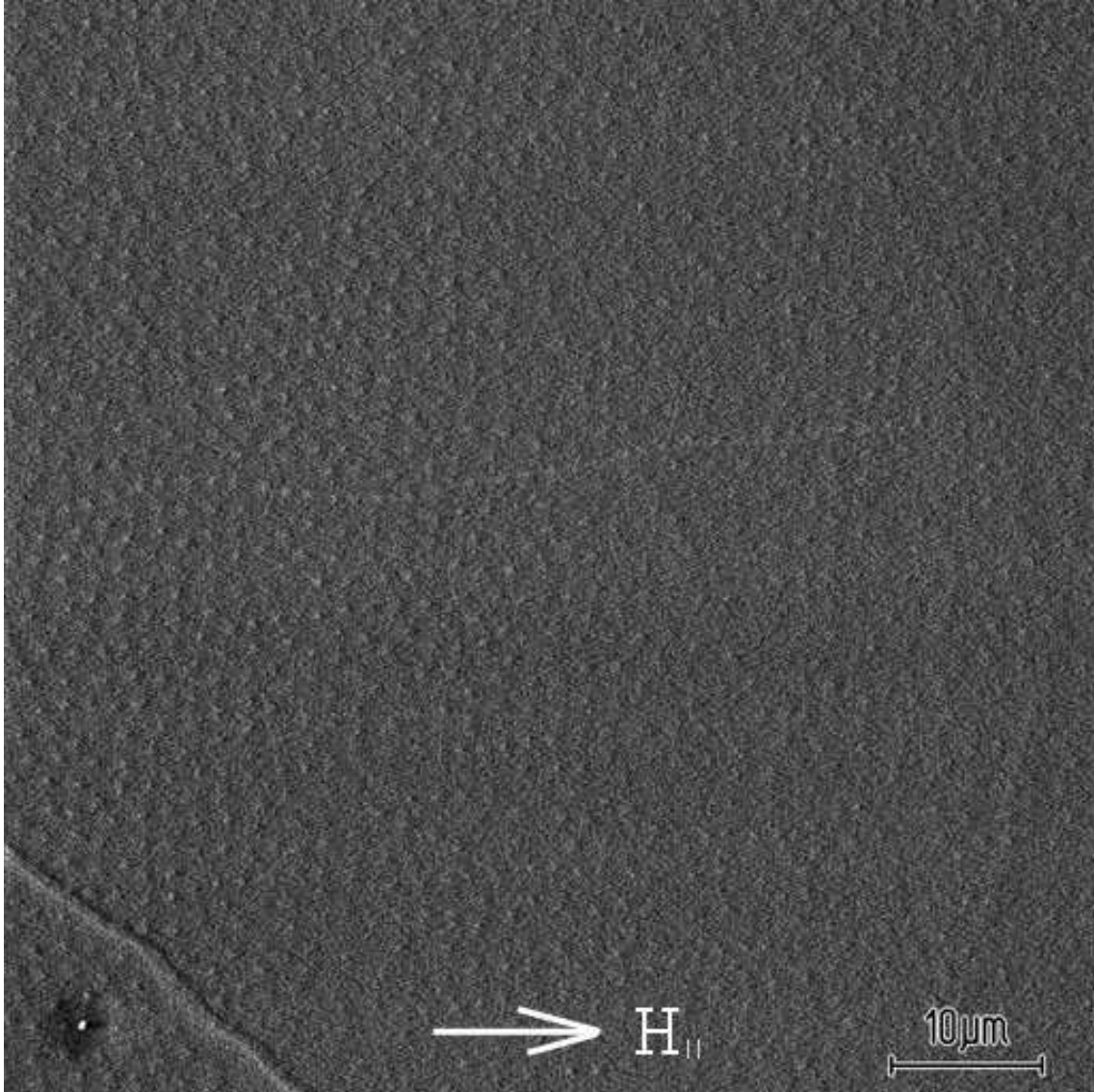


Рис. 8: BSCCO в наклонном поле: горизонтальная составляющая 14 Э. Направление цепочек специально выделено.

Заклучение

Исследованы кристаллы органических сверхпроводников $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$, $\kappa - (BEDT - TTF)_2CuN(CN)_2Br$, а также высокотемпературных сверхпроводников $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8(Bi - 2212)$

- Получены изображения вихрей Абрикосова в этих кристаллах.
- Изучение вихревой структуры в органических сверхпроводниках выявило наличие анизотропии в сверхпроводящей плоскости bc . Подсчитан коэффициент анизотропии в плоскости bc .
- Исследована вихревая структура ВТСП в наклонном магнитном поле. Обнаружено смешанное состояние, состоящее из цепочек панкейков в направлении составляющей магнитного поля, параллельной поверхности, и вихревой решетки между ними.

Литература

- [1] L.V. Shubnikov, V.I. Khotkevich, Yu.D. Shepelev, Yu.N. Riabinin, Phys. Z. Sowjet. **10** (1936) 165
- [2] A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP **5** (1957) 1174
- [3] J.R. Clem, Phys. Rev. B **43**, 7837 (1991)
- [4] A.E. Koshelev, Phys. Rev. Lett. **83**, 187 (1999)
- [5] L.Ya. Vinnikov, T. L. Barkov, Phys. Rev. Lett. **61**, 21 (2000)
- [6] И.А.Паринов, Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников
- [7] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, Nature(London) **173** (1954) 168
- [8] W.A. Little, Phys. Rev. A **134** (1964) 1416
- [9] W.A. Little, Sci. Am. **212** (1965) 21
- [10] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett. **41** (1980) L95
- [11] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel, P. Müller, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2394
- [12] P. Müller, in "Advances in Solid State Physics" **34** (Vieweg, Braunschweig) (1994)
- [13] W.E. Lawrence, S. Doniach, Proc. 12th Int. Conf. on Low Temperature Physics, LT-12, Ed. by E. Kanda. Kyoto: Academic Press of Japan, 1971.
- [14] I.V. Grigorieva et al., Phys. Rev. B **51**,3765 (1995)
- [15] C.A. Bolle et. al., Phys. Rev. Lett. **66**, 112 (1991)
- [16] F. Bitter, Phys. Rev. **38** (1931) 1903
- [17] U. Essmann, H. Träuble, Phys. Lett. **24A** (1967) 526
- [18] N.V. Sarma, J.R. Moon, Phil. Mag. **16** (1967) 443