

УДК 537.312.62
 © 1991

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЛИТИЕВОГО ИНТЕРКАЛЯТА $2H-NbSe_2$

В. А. Кульбачинский

Исследованы анизотропия критических магнитных полей и температура сверхпроводящего перехода диселенида ниобия $2H$ модификации, интеркалированного литием до образования первой ступени. Обнаружены увеличение анизотропии сверхпроводящих свойств, понижение температуры сверхпроводящего перехода и подавление волны зарядовой плотности в интеркалированных образцах.

Слоистые дихалькогениды переходных металлов типа MX_2 , где M — переходной металл, а $X=S, Se, Te$) легко интеркалируются атомами металлов или органическими молекулами [1]. Это обстоятельство обусловлено тем, что структура слоистых кристаллов состоит из трехслойных пакетов, внутри которых слои расположены в последовательности $X-M-X$ с преимущественно ковалентной связью между ними, а между пакетами осуществляется ван-дер-ваальсова связь. В эти ван-дер-ваальсовы щели и заходят молекулы интеркалята. Наличие слабой ван-дер-ваальсовой связи между пакетами приводит к тому, что соседние пакеты могут упаковываться различным образом по отношению друг к другу, следствием чего является наличие большого числа политипов. Наиболее распространенными являются $2H$ и $1T$, цифра означает количество пакетов в элементарной ячейке, а буква — структуру: H — гексагональная, T — октаэдрическая.

У многих дихалькогенидов переходных металлов наблюдается при понижении температуры переход с образованием волны зарядовой плотности (ВЗП). Исследованию ВЗП посвящено большое число работ [2, 3], Фазовый переход в ВЗП обнаруживается различными методами, в том числе по зависимости сопротивления от температуры [4], на которой появляется особенность. В сверхпроводящих дихалькогенидах переходных металлов обнаруживается корреляция между температурой перехода T_0 в ВЗП и температурой T_c перехода в сверхпроводящее состояние: чем выше температура T_0 , тем ниже T_c , т. е. ВЗП подавляет сверхпроводящий переход. Исследования под давлением [5, 6] подтверждают этот вывод: под действием всестороннего сжатия T_c растет, а T_0 падает.

В настоящей работе исследовались монокристаллы $2H-NbSe_2$, как чистые, так и интеркалированные литием, с характерными размерами 4×4 мм. В исходных монокристаллах параметры решетки составляли $a=3.45 \text{ \AA}$, $c=2.6.28 \text{ \AA}$. Состав интеркалированных образцов соответствовал формуле $Li_{0.85}NbSe_2$ с параметрами решетки $a=3.50 \text{ \AA}$, $c=2 \times 6.78 \text{ \AA}$. Параметры решетки соответствуют интеркалированному соединению первой ступени [7, 8], т. е. заполнению молекулами интеркалята каждой ван-дер-ваальсовой щели. В интеркалированных дихалькогенидах переходных металлов обнаружены четко выраженное образование не только первой ступени, но и (второй) интеркалят заполняет ван-дер-ваальсовы щели через одну), третьей [7, 9].

Измерения температурных зависимостей сопротивления проводились по стандартной четырехконтактной методике на постоянном токе при величине плотности тока не более 2 А/см^2 . Ток направлялся вдоль слоев. Измерения в магнитном поле проводились при переменной ориентации вектора магнитной индукции \mathbf{B} от направления, перпендикулярного слоям (угол $\theta = 90^\circ$, определялось $H_{c2\perp}$), до направления, параллельного слоям (угол $\theta = 0^\circ$, определялось $H_{c2\parallel}$); при этом ток оставался перпендикулярным направлению магнитного поля.

На рис. 1 приведены зависимости от температуры сопротивлений исходного и интеркалированного образцов. В исходных образцах при $T_0 \sim 33 \text{ К}$ наблюдается особенность, связанная с возникновением ВЗП (отмечена стрелкой). В интеркалированных образцах такая особенность отсутствует. Температура сверхпроводящего перехода уменьшается в интеркалированных образцах до 5.2 К от 7.2 К у исходных.

Зависимости критического магнитного поля H_{c2} от угла при $T = 4.2 \text{ К}$ у интеркалированного образца и способ его определения показаны на рис. 2. На рис. 3 приведены зависимости $H_{c2\perp}$ и $H_{c2\parallel}$ от температуры.

Таким образом, интеркалирование литием 2H-NbSe_2 подавляет ВЗП, как и вообще донорное интеркалирование [1, 3] в отличие от акцепторного [10]. Однако в обоих случаях T_c уменьшается. В 2H-NbSe_2 при возникновении ВЗП число носителей тока изменяется незначительно, хотя изменяется их подвижность. Основной причиной изменения T_c в 2H-NbSe_2 в отличие от других сверхпроводящих дихалькогенидов переходных металлов, по-видимому, является изменение плотности состояний на уровне Ферми при интеркалировании в модели жестких зон [11, 12].

Для объяснения угловой зависимости верхнего критического поля $H_{c2}(\theta)$ была предложена простая модель, основанная на приближении эффективных масс [13], которая хорошо описывает анизотропию критических полей в 2H-NbSe_2 . В этой модели зависимости $H_{c2}(\theta)$ описываются формулой

$$H_{c2}(\theta) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{\parallel}^2 \{\sin^2\theta + \epsilon^2 \cos^2\theta\}^{1/2}} = \frac{H_{c2\perp}}{\{\sin^2\theta + \epsilon^2 \cos^2\theta\}^{1/2}}, \quad (1)$$

где Φ_0 — квант магнитного потока, ξ_{\parallel} — длина когерентности в слое, $\epsilon^2 = m_{\parallel}/m_{\perp} = \xi_{\perp}/\xi_{\parallel} = H_{c2\perp}^2/H_{c2\parallel}^2$. Модель дает возможность определять отношение эффективных масс и, таким образом, степень анизотропии при движении носителей тока перпендикулярно и параллельно слоям. Модель хорошо описывает экспериментальные зависимости $H_{c2}(\theta)$ в 2H-NbSe_2 [14], для которого $\epsilon^2 \simeq 0.14$ ($\eta = H_{c2\parallel}/H_{c2\perp} \simeq 2.7$ при 4.2 К). В исследованных образцах после интеркалирования параметр η возрастает до $\simeq 6.2$. Используя формулы (1), можно подсчитать, что параметр анизотропии ϵ^2 стал равным приблизительно 0.026 . Угловые зависимости H_{c2} удовлетворительно описываются формулами (1) (штриховая линия на рис. 2). Особенностью зависимостей $H_{c2}(T)$ в $\text{Li}_{0.85}\text{NbSe}_2$ является наличие положительной кривизны как для $H_{c2\parallel}$, так и для $H_{c2\perp}$ (рис. 3). Используя модель [15, 16] джозефсоновского взаимодействия слоев, можно оценить параметр межслоевого взаимодействия по формуле

$$\delta = \frac{8\Phi_0}{(H_{c2\parallel}/H_{c2\perp})\pi^2 d^2 T_c (dH_{c2\parallel}/dT)}, \quad (2)$$

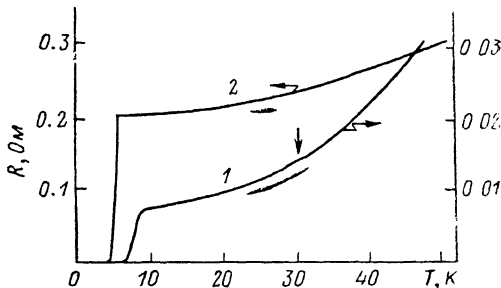


Рис. 1. Зависимости сопротивления от температуры исходного образца 2H-NbSe_2 (1); $\text{Li}_{0.85}\text{NbSe}_2$ (2).

где d — расстояние между слоями после интеркалирования оно увеличивается на $\approx 1 \text{ \AA}$). Согласно модели [15, 16], джозефсоновское взаимодействие слоев приведет к положительной кривизне $H_{c2}(T)$ при $\delta=1$, однако для исходных образцов $\delta > 100$, а для интеркалированных, несмотря на возросшую анизотропию, величина δ остается больше 10. Интересная возможность объяснения этого эффекта предложена в [17], где положительная кривизна трактуется как результат различия в орбитальном эффекте при параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного поля.

Используя соотношения теории Гинзбурга—Ландау, из зависимостей $H_{c2\parallel}(T)$ и $H_{c2\perp}(T)$ определили зависимости $\xi_{\parallel}(T)$ и $\xi_{\perp}(T)$. Оказалось, что около T_c они хорошо описываются формулой

$$\xi(T) \sim \xi(0) \{T_c / (T_c - T)\}^{1/2}. \quad (3)$$

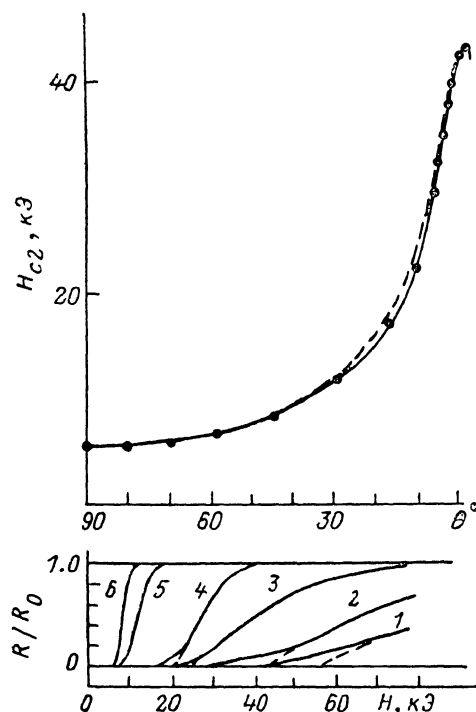


Рис. 2. Угловые зависимости второго критического поля для $\text{Li}_{0.85}\text{NbSe}_2$.

Штриховая кривая — расчет по формуле (1). Внизу — зависимости относительного изменения сопротивления от магнитного поля при различных направлениях магнитного поля относительно слоев. 1 — 0°, 2 — 5°, 3 — 10°, 4 — 20°, 5 — 55°, 6 — 90°. R_0 — сопротивление образца при $H=0$.

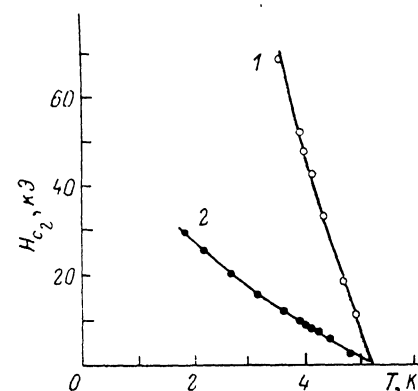


Рис. 3. Зависимости второго критического поля от температуры при направлениях вдоль (1) и перпендикулярно (2) слоям.

В связи с резким возрастанием $H_{c2\parallel}(T)$ при понижении температуры не представилось возможным провести измерения в широком температурном интервале. Однако если предположить, что $\eta = \text{const}$, то из значений $H_{c2\parallel}(T)$ можно оценить $\xi_{\parallel}(T)$ до $T=1.5 \text{ K}$. При таких предположениях $\xi_{\perp}(T)$ при $T < 2 \text{ K}$ отклоняется от зависимости (3). При этих температурах величина ξ_{\perp} становится сравнимой с межслоевым расстоянием и должен произойти переход от анизотропной трехмерной сверхпроводимости к сверхпроводнику с джозефсоновским взаимодействием слоев. Однако для экспериментального наблюдения явления кроссовера в дихалькогениде ниобия, интеркалированного литием, необходимы существенно большие магнитные поля.

Список литературы

- [1] Physics and Chemistry of material with Layered Structures / Ed. by F. Levy. 1979. V. 6.
- [2] Булаевский Л. Н. // УФН. 1975. Т. 116. № 3. С. 449—483.
- [3] Wilson J. A., Di Salvo F. J., Makajan S. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 2. P. 117—201.
- [4] Takita K., Masuda K. // J. Low Temp. Phys. 1985. V. 58. N 1/2. P. 127—142.
- [5] Molinie P., Jerome D., Grant A. // Phil. Mag. 1974. V. 30. N 5. P. 1091—1103.
- [6] Jerome D., Benthier C., Molinie P., Rouxel J. // J. Phys. C. 1977. V. 4. P. 125—135.
- [7] Dahn D. C., Haering R. R. // Sol. St. Comm. 1982. V. 44. N 1. P. 29—32.
- [8] McEwen C. S., Julien D. J., Edwards P. P., Sienko M. J. // Inorganic Chemistry. 1985. V. 24. N 11. P. 1656—1660.

- [9] Rajora O. S., Curson A. E. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. V. 97. N 1. P. 65—76.
- [10] Оболенский М. А., Чашка Х. Б., Бельский В. И., Балла Д. Д., Стародуб В. А. // *ФНТ*. 1982. Т. 8. № 2. С. 174—179.
- [12] Mattheiss L. F. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 8. N 8. P. 3719—3740.
- [13] Frindt R. F., Huntley D. J. // *Phys. and Chemistry of materials with layered structures* / Ed. by P. A. Lee. 1976. V. 4. P. 403—422.
- [14] de Trey P., Gygax S., Jan J.-P. // *J. Low Temp. Phys.* 1973. V. 11. N 3/4. P. 421—434.
- [15] Klemm R. A., Luter A., Beastly M. R. // *Phys. Rev.* 1975. V. 12. N 3. P. 877—890.
- [16] Булаевский Л. Н., Гусейнов А. А. // *ЖЭТФ*. 1974. Т. 19. № 12. С. 742—744.
- [17] Оболенский М. А., Сик Зо Ен, Белецкий В. В., Чашка Х. Б., Гвоздилов В. М. // *ФНТ*. 1985. Т. 11. № 12. С. 1239—1244.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
27 июня 1990 г.