

Магнитные и электрические свойства твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xO$ и магнитное экранирование в структуре $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$

© А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Виглин, В.В. Осипов, Н.И. Солин, С.В. Наумов, В.Г. Бамбуров*, Н.И. Лобачевская*, О.Г. Резницких*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

* Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: magsemi@ifm.e-burg.su

(Поступила в Редакцию 14 июля 1998 г.)

В связи с проблемой сверхпроводимости синтезированы твердые растворы $Mg_{1-x}Cu_xO$ с $0 \leq x \leq 0.20$ со структурой NaCl и приготовлены структуры $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$. Исследованы магнитная восприимчивость χ , электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и электропроводность твердых растворов в температурной области 5–550 К. Показано, что $\chi^{-1}(T)$ следует закону Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой Кюри Θ , близкой к нулю, и эффективным магнитным моментом $\mu_{\text{eff}} = 1.9\mu_B$, близким к $1.73\mu_B$ для иона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$. Ширина линии ЭПР ΔH слабо зависит от температуры и увеличивается с ростом x . Из эффекта обменного сужения ширины линии ЭПР ΔH оценен параметр обменного взаимодействия, равный $3 \cdot 10^{-4}$ eV. g -фактор близок к 2 и не зависит от температуры. Электропроводность $Mg_{1-x}Cu_xO$ при $T = 300$ К равна $\approx 10^{-11} - 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ для $x = 0$ и увеличивается до $10^{-5} - 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ при $x = 0.15 - 0.20$. Тип проводимости — дырочный. На структурах $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$ с $x = 0.15$ и 0.20 обнаружено магнитное экранирование. Обсуждена возможная связь этого явления с возникновением интерфейсной сверхпроводимости в контактном слое структуры.

Выяснение возможности повышения критической температуры T_c высокотемпературных сверхпроводников является одной из важных проблем современной физики. Определенную информацию в этом направлении могут дать исследования локализованной (примесной) сверхпроводимости с T_c до 200–300 К, довольно часто наблюдаемой в купратных сверхпроводниках наряду с основной сверхпроводящей фазой с $T_c \approx 100$ К [1]. Подобная локализованная сверхпроводимость обнаружена и в частично восстановленном монооксиде меди и ряде гетерофазных систем на основе CuO, например в структуре "пленка меди–монокристалл CuO" [2,3]. Среди вероятных причин появления локализованной сверхпроводимости с высокой T_c наиболее часто обсуждается возможное образование примеси CuO со структурой NaCl, по ряду соображений благоприятной для реализации ВТСП [4]. К сожалению, попытки синтеза CuO со структурой NaCl до сих пор не привели к успеху. Однако некоторая предварительная информация о таком гипотетическом CuO может быть получена из исследований твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xO$ со структурой NaCl, существование которых возможно в области $0 \leq x \leq 0.20$. В связи с изложенным нами были синтезированы указанные твердые растворы и исследованы их магнитная восприимчивость, электронный парамагнитный резонанс, электропроводность. На основе твердых растворов были также приготовлены структуры $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$, в которых обнаружено магнитное экранирование при приложении электрического поля.

1. Образцы и методики измерений

Образцы твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xO$ с $0 \leq x \leq 0.20$ были приготовлены из смеси основного карбоната магния $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ и окиси меди CuO марки ХЧ. Смеси тщательно перемешивались, затем отжигались 8–10 часов в атмосфере воздуха при 400°C . После перешихтовки повторный отжиг проводился при 850°C в течение 12–24 часов. Образцы подвергались рентгеноструктурному и рентгенофазовому анализам. Было установлено, что однофазные образцы твердых растворов со структурой NaCl образуются в концентрационном интервале $0 \leq x \leq 0.20$. Параметры кристаллической решетки синтезированных $Mg_{1-x}Cu_xO$ изменялись линейно от $4.212 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для MgO до $4.218 \pm 0.001 \text{ \AA}$ для $x = 0.20$. Структуры $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$ готовились путем напыления пленки меди на спрессованный образец $Mg_{1-x}Cu_xO$ с $x = 0.15$ и 0.20 . Магнитная восприимчивость измерялась на магнитных весах Фарадея с чувствительностью $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ при $H \leq 1.5T$. Исследование ЭПР проводилось на спектрометре ERS-231 в X-диапазоне. Электропроводность измерялась на постоянном токе. Магнитное экранирование структур $Cu-Mg_{1-x}Cu_xO$ исследовалось при приложении электрического потенциала на приборе, подробно описанном в [2].

2. Результаты

На рис. 1 изображены зависимости измеренной магнитной восприимчивости χ от температуры для твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xO$. Видно, что $\chi(T)$ в целом имеет

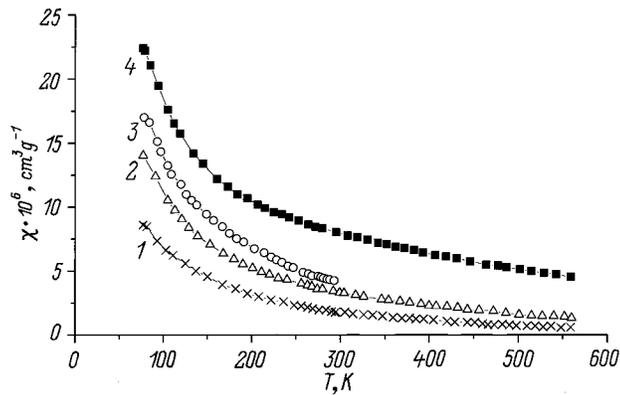


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$: 1 — $x = 0.04$, 2 — $x = 0.10$, 3 — $x = 0.15$, 4 — $x = 0.20$.

парамагнитный вид, а величина χ монотонно растет при увеличении x . Анализ температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ при учете вкладов матрицы MgO и имеющихся в ней примесей позволяет заключить, что $\chi^{-1}(T)$ для всех составов в области $T \geq 300\text{K}$ следует закону Кюри-Вейсса с парамагнитной температурой Кюри Θ , близкой к 0K . При этом эффективный магнитный момент на ион меди $\mu_{\text{eff}} = 1.9 \pm 0.2\mu_B$, что близко к величине $1.73\mu_B$ для иона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$. В области $T < 300\text{K}$ при учете вкладов в восприимчивость от примесей имеет место аномалия "диамагнитного" характера — уменьшение χ при понижении температуры на фоне общей парамагнитной температурной зависимости $\chi(T)$ твердых растворов.

На рис. 2 приведены результаты измерений температурной зависимости ширины линии ЭПР для твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$. ΔH для всех составов лежит в пределах от 135Oe для $x = 0.005$ до 640Oe для $x = 0.20$ и сравнительно слабо зависит от температуры. Хотя изменения $\Delta H(T)$ довольно слабые, из рисунка видно, что при понижении температуры ΔH линейно уменьшается, проходит через широкий минимум, а затем увеличивается при дальнейшем понижении температуры. Значения ΔH при 300K линейно зависят от концентрации ионов Cu^{2+} в твердых растворах. Измерения g -фактора показали, что его величина для всех составов лежит в пределах $g = 2.13\text{--}2.16$, что характерно для ионов Cu^{2+} , и не зависит от температуры.

Измерения электропроводности σ твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ показали, что при 300K для MgO $\sigma \leq 10^{-11}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, с увеличением x σ монотонно возрастает до $10^{-5}\text{--}10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ для составов с $x = 0.15$ и 0.20 . Энергия активации электропроводности ΔE_σ при этом уменьшается от 1.76eV для MgO до 0.96eV для $x = 0.10$, до 0.84eV для $x = 0.15$ и до 0.28eV для $x = 0.20$. По знаку коэффициента термоэдс тип проводимости дырочный. При измерениях температурной зависимости ρ в некоторых твердых растворах наблюда-

лись электрические нестабильности — резкие скачки ρ (в сторону уменьшения) вблизи $T = 230\text{--}270\text{K}$.

Измеренные вольт-амперные характеристики твердых растворов с $x = 0.15$ и 0.20 свидетельствовали о наличии диодного эффекта в образцах.

На рис. 3 показана температурная зависимость эффекта магнитного экранирования, обнаруженного на структуре $\text{Cu}\text{--}\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ с $x = 0.15$ и 0.20 при приложении к меди отрицательного потенциала. Прямая 1, соответствующая подаче на медь положительного потенциала, не зависит от температуры и свидетельствует об отсутствии эффекта экранирования. При подаче на медь отрицательного потенциала 150V (кривая 2) или 300V (кривая 3) наблюдается эффект магнитного экранирова-

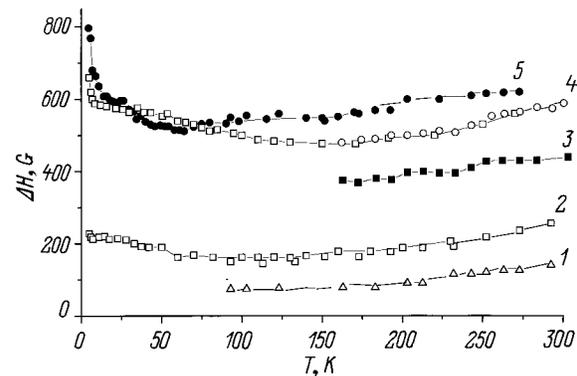


Рис. 2. Температурные зависимости ширины линии ЭПР твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.04$, 3 — $x = 0.10$, 4 — $x = 0.15$, 5 — $x = 0.20$.

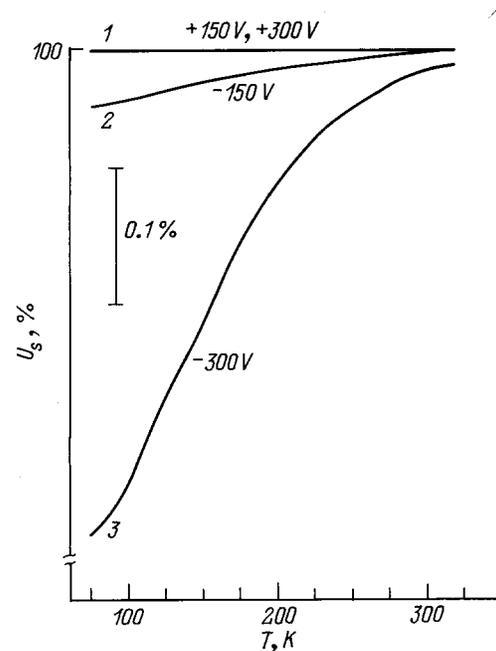


Рис. 3. Температурные зависимости магнитного экранирования структуры $\text{Cu}\text{--}\text{Mg}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}\text{O}$ при приложенном электрическом потенциале 150V и 300V .

ния, зависящий от величины приложенного к структуре напряжения. Начало экранирования — при $T \approx 310$ К. При этой же температуре на зависимости $\chi^{-1}(T)$ имеет место начало "диамагнитной" аномалии магнитной восприимчивости твердых растворов на фоне парамагнитной зависимости $\chi(T)$. При понижении температуры экранирование постепенно увеличивается. Величина эффекта экранирования, измеренного через 6 месяцев после приготовления твердых растворов (как это видно из рис. 3), соответствует наличию в образце 10^{-1} – 1% примесной сверхпроводящей фазы по объему. Следует отметить, что измерения экранирования, проведенные на этом же образце через 3 месяца после приготовления, показывали значительно большую величину эффекта — до 10% . Эти результаты свидетельствуют об эффекте старения образцов. Эффект старения наблюдался также при измерениях ρ — для образцов с $x = 0.15$ и 0.20 через 12 месяцев после их изготовления ρ увеличивалось от 10^5 – $10^6 \Omega \text{ см}$ на 2–3 порядка. Повторные измерения магнитной восприимчивости через 3 месяца после приготовления образцов не показали заметных изменений в ее величине и температурной зависимости. Можно констатировать достаточно удовлетворительную стабильность свойств исследуемых твердых растворов по сравнению с частично восстановленным CuO [2].

3. Обсуждение результатов

Из результатов исследований магнитной восприимчивости, электронного парамагнитного резонанса (ширины линии ЭПР и g -фактора) можно заключить, что твердые растворы $Mg_{1-x}Cu_xO$ являются парамагнетиками с парамагнитной температурой Кюри Θ , близкой к 0 К, и с эффективным магнитным моментом на ион меди $1.9 \pm 0.2 \mu_B$, близким к теоретическому значению $1.73 \mu_B$ для иона Cu^{2+} со спином $S = 1/2$. Валентность иона Cu^{2+} и $S = 1/2$ подтверждаются измеренным g -фактором, близким к 2.

Следует заметить, что, согласно предыдущим исследованиям [2,3], локализованная сверхпроводимость с высокой T_c наблюдается лишь в тех медно-оксидных системах, которые имеют парамагнитный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости. Наличие примесной парамагнитной фазы (или фрагментов) в антиферромагнитном оксиде меди является необходимым условием реализации примесной локализованной сверхпроводимости с высокой T_c . Сильные спиновые корреляции и антиферромагнитный порядок в медно-оксидных соединениях, например в стехиометрическом CuO с моноклинной структурой, препятствует реализации сверхпроводимости.

Приложение теории обменного сужения линии парамагнитного резонанса [5] к результатам измерений ΔH ЭПР позволило ориентировочно оценить параметр обменного взаимодействия J в твердых растворах $Mg_{1-x}Cu_xO$, оказавшийся равным $3 \cdot 10^{-4}$ eV. Рассчитанные при этом значения J парамагнитные температуры

Кюри для исследованных твердых растворов должны лежать в пределах 0.2 – 4 К. Эти величины соответствуют результатам измерений магнитной восприимчивости и ЭПР, при исследовании которого от 5 К и выше не было обнаружено свидетельств магнитного упорядочения. Однако такое упорядочение вполне вероятно в области ниже 5 К.

В отношении электрических свойств $Mg_{1-x}Cu_xO$ можно отметить достаточно сильное влияние на электропроводность введенных ионов Cu^{2+} . Повышение электропроводности на 6–7 порядков при $x = 0.15$ – 0.20 может свидетельствовать о том, что ионы Cu^{2+} являются акцепторами со сравнительно небольшой энергией активации, т.е. расположены сравнительно недалеко от потолка валентной зоны кислорода (по знаку коэффициента термоэдс носителями заряда в $Mg_{1-x}Cu_xO$ являются дырки). Другой особенностью электропроводности $Mg_{1-x}Cu_xO$ являются наблюдавшиеся в некоторых образцах электрические нестабильности — резкие уменьшения ρ при 230 – 270 К. Такие нестабильности ранее наблюдались на частично восстановленном CuO и могут свидетельствовать о наличии в образцах сверхпроводящей примеси [6]. Следует также отметить, что в течение 1 года ρ наиболее проводящих составов с $x = 0.15$ и 0.20 возросло на 2–3 порядка по сравнению со значениями ρ , полученными при измерениях сразу после приготовления. Это говорит о наличии не слишком сильного эффекта старения исследуемых твердых растворов. Обнаружение магнитного экранирования в структуре $\text{Cu-Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ при приложении потенциала определенной полярности и отсутствие этого эффекта при противоположной полярности позволяют предположить, что в данном случае в приконтактном к меди слое $Mg_{1-x}Cu_xO$ образуется локализованный сверхпроводящий слой интерфейсного типа, аналогичный наблюдавшемуся ранее для структур Cu-CuO и $\text{Cu-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2,7].

Таким образом, исследованные твердые растворы $Mg_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0.20$) с кристаллической структурой NaCl в температурной области 5 – 550 К являются парамагнитными полупроводниками p -типа. Наличие диодного эффекта в структуре $\text{Cu-Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ и соответствующая возможность создания обогащенного носителями заряда слоя в приконтактной к меди области твердого раствора с p -типом проводимости при приложенном к меди отрицательном потенциале, парамагнетизм медьсодержащего твердого раствора с кристаллической структурой NaCl , диамагнитная аномалия парамагнитной восприимчивости в той же температурной области (ниже 310 К), где наблюдается магнитное экранирование, а также совокупность результатов, в том числе опубликованных ранее для подобных структур, — все это позволяет предположить, что обнаруженный эффект магнитного экранирования связан с образованием сверхпроводящих фрагментов в интерфейсе структуры $\text{Cu-Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$.

Работа выполнена в рамках Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры", проект № 95-2.10.

Список литературы

- [1] А.В. Митин. Перспективные технологии **3**, 17, 7 (1996).
- [2] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, В.В. Осипов, Н.А. Виглин, С.В. Наумов, Н.И. Солин, Б.А. Гижевский, И.Б. Смоляк, В.А. Теплов, В.П. Пилогин. ФТТ **38**, 11, 3277 (1996).
- [3] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Виглин, С.В. Наумов, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Ю.А. Котов, О.М. Саматов, Д.Г. Клещев. ФТТ **40**, 2, 795 (1998).
- [4] М.В. Красинькова, Б.Я. Мойжес. Письма в ЖТФ **17**, 7, 1 (1991).
- [5] P.W. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys. **25**, 269 (1953).
- [6] C.B. Azzoni, G.B. Paravicini, G. Samogia, P. Ferloni, F. Parmigiani. Z. Naturforsch. **45a**, 790 (1990).
- [7] V.V. Osipov, O.G. Reznitskikh, A.A. Samokhvalov. Book Abstracts. II Int. Conf. Ternary & Multinary Compounds. England (1997). Abstract P2-66.