

©1995

## МИКРОВОЛНОВОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В СИСТЕМЕ С-Сu

*В.Ф.Мастеров, Б.П.Попов, А.В.Приходько*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 30 декабря 1994 г.  
В окончательной редакции 10 апреля 1995 г.)

Исследована температурная зависимость микроволнового поглощения системы С-Сu, приготовленной на основе углерода различных аллотропных форм (фуллерен, ультрадисперсный алмаз, графит). Установлено, что микроволновое поглощение наблюдается только в образцах, полученных на основе фуллерена. Из сравнения температурных зависимостей диамагнитной восприимчивости и микроволнового поглощения делается заключение о возможности существования в исследованных образцах сверхпроводящего состояния с температурой перехода  $T_c \sim 77-120$  К.

Микроволновое поглощение с момента его обнаружения в высокотемпературных сверхпроводниках в 1987 г. (см., например, [1,2]) стало одним из основных методов регистрации сверхпроводящих фазовых переходов в сверхпроводниках, представляющих собой множественную джозефсоновскую среду. Добротность СВЧ-резонатора с помещенным в него сверхпроводником определяется в основном глубиной проникновения электромагнитного поля в образец, которая определяет величину диссипации СВЧ-мощности в образец. В сверхпроводящем состоянии эта глубина определяется лондоновской глубиной  $\delta_L$ , которая значительно меньше глубины скин-слоя  $\delta_s$  ( $\delta_L \ll \delta_s$ ). Поэтому в нулевом внешнем магнитном поле при переходе из нормального состояния в сверхпроводящее добротность резонатора резко возрастает. Таким образом, само по себе измерение температурной зависимости добротности резонатора с помещенным в него сверхпроводником позволяет получить информацию о температуре фазового перехода  $T_c$  и его ширине  $\Delta T_c$ .

Однако более чувствительным и информативным является метод микроволнового поглощения. Суть его заключается в том, что в множественной джозефсоновской среде слабая сверхпроводимость разрушается уже в слабых магнитных полях. Если среда неоднородна, то в первую очередь начинают переходить в резистивное состояние (в слабых магнитных полях) наиболее «слабые» джозефсоновские переходы, затем с более высокими сверхпроводящими параметрами и т.д. При этом по резистивным каналам СВЧ-электромагнитное поле начинает проникать в образец, что приводит к увеличению диссипации

СВЧ-мощности ик уменьшению добротности резонатора. Таким образом, максимум кривой микроволновой мощности соответствует минимальным потерям в отличие от резонансного парамагнитного поглощения, при котором экстремум кривой соответствует максимально поглощаемой мощности. Другой особенностью линии микроволнового поглощения является то, что она должна быть симметрична относительно нулевого значения внешнего магнитного поля ( $B = 0$ ) при измерениях в режиме «Zero-Field-Cooled» (ZFC). Однако существование внутренних джозефсоновских петель приводит к захвату магнитного потока при изменении внешнего поля  $\pm B$  относительно нуля или при измерениях в режиме «Field-Cooled» (FC). В результате в спектре микроволнового поглощения наблюдается характерный гистерезис. И, наконец, при температурах выше  $T_c$  в нормальном состоянии микроволновое поглощение не наблюдается, что позволяет с высокой степенью точности определять температуру перехода и его ширину.

Как правило, исследование микроволнового поглощения проводится на стандартных спектрометрах ЭПР с компенсацией остаточного поля электромагнита или резонатор выносятся из зазора магнита и помещается в катушке Гельмгольца.

## 1. Экспериментальная методика и образцы

Исследования проводились на порошкообразных образцах С-С<sub>2</sub>, технология приготовления которых описана в [3]. В качестве углеродной основы для приготовления образцов использовался фуллерен C<sub>60</sub> или фуллереносодержащая сажа (30% C<sub>60</sub>). Этот момент является существенным, поскольку при использовании в качестве исходного углерода других форм (ультрадисперсный алмаз (УДА), углерод) микроволнового поглощения при  $T \geq 80$  К не наблюдалось.

Измерения проводились на стандартном спектрометре ЭПР фирмы «Radiorap» на частоте 9.7 GHz в интервале температур 77–300 К. СВЧ-резонатор выносился из зазора электромагнита спектрометра и помещался в катушки Гельмгольца, позволившие получить магнитное поле  $B = \pm 40$  Gs. Как и в методе ЭПР, использовалась дополнительная ВЧ-модуляция магнитного поля на частоте 100 kHz с амплитудой  $B_m \leq 1$  Gs. Поэтому в результате регистрировалась не сама линия микроволнового поглощения  $P(B)$ , а ее производная  $dP/dB$ . Образец в кварцевой ампуле помещался по оси цилиндрического резонатора  $H_{011}$ , т.е. в максимум магнитной и минимум электрической компоненты СВЧ-электромагнитного поля. Измерения температуры проводились с помощью калиброванной термопары медь-константан; термоэдс через усилитель постоянного тока подавалась на вход «X» графопроектиратора.

Следует отметить, что при использовании порошкообразных образцов величина микроволнового поглощения зависит от степени механического сжатия образца и условий его хранения. Образцы периодически отжигались в вакууме при  $T = 300$  °С в течение 0.5–1 h с целью удаления адсорбированных на поверхности отдельных крупинок молекул атмосферных газов.

Измерения температурной зависимости амплитуды микроволнового поглощения проводились при повышении температуры от 77 К. Дополнительно проводились измерения магнитной восприимчивости на частоте 1 kHz мостовым методом.

## 2. Результаты и обсуждение

Исследовалась серия образцов системы С-Cu, приготовленных на различной углеродной основе: фуллерен  $C_{60}$ , фуллереносодержащая сажа (до 30%  $C_{60}$ ), графит, УДА. Характеристики образцов приведены в таблице. Как видно из таблицы, микроволновое поглощение при  $T = 77$  К наблюдается только в образцах, приготовленных либо на основе фуллерена, либо на основе фуллереносодержащей сажи. Все образцы, указанные в таблице, отжигались в течение 1 h. В образцах, приготовленных на основе УДА, наблюдался ферромагнитный переход при температурах  $\sim 150$  К, аналогичный эффект был получен на образце  $F-8$  [С +  $C_{60}$ ] : Cu] при увеличении длительности отжига до 24 h ( $T_a = 800$  °С). Эти результаты будут сообщены в отдельной работе. Образцы  $F-1$ ,  $F-2$  были получены в одних и тех же условиях, но в различное время приблизительно в течение года.

На рис. 1 показана линия микроволнового поглощения образца  $F-1$  при  $T = 77$  К, полученная в режиме ЗФС. Ширина линии  $\Delta H_{pp} = 15$  Ое. На рис. 2 приведена температурная зависимость интенсивности микроволнового поглощения, там же для сравнения показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры для этого же образца. Как видно из этого рисунка, в интервале температур 100–120 К линия микроволнового поглощения исчезает и при понижении температуры в этом же интервале температур в образце появляется диамагнетизм (эффект Мейснера). Температурное поведение линии микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости аналогично тому, которое наблюдается в высокотемпературных сверхпроводниках в области сверхпроводящего фазового перехода. По измерениям магнитной восприимчивости для образца  $F-1$  температура начала перехода  $T_{cs} = 125$  К, конца перехода  $T_{cf} = 100$  К, тогда как определенное из температурной зависимости микроволнового поглощения значение  $T_{cs} = 118$  К оказывается несколько ниже. Это, по-видимому, обусловлено тем, что для наблюдения микроволнового поглощения необходимо существование достаточно большого сверхпроводящего кластера.

Характеристики исследованных образцов

Образец	Углеродная основа	Соотношения $C_{60}/Cu$	$T_a$ , °С	MWA	$I_{MWA}$
$F-1$	$C_{60}$	7:1	800	есть	1
$F-2$	$C_{60}$	7:1	800	есть	0.25
$F-3$	С + 30% $C_{60}$	7:1	800	есть	0.2
$F-4$	С + 30% $C_{60}$	7:1	800	есть	0.05
$F-5$	С + 30% $C_{60}$	10:1	800	есть	0.2
$F-6$	С + 30% $C_{60}$	7:1	700	есть	0.3
$F-7$	С + 30% $C_{60}$	7:1	900	есть	0.4
$G-1$	графит	7:1 (C/Cu)	800	нет	—
$A-1$	УДА	7:1 (C/Cu)	800	нет	—
$A-2$	УДА	7:1 (C/Cu)	700	нет	—
$A-3$	УДА	7:1 (C/Cu)	900	нет	—

Примечание. MWA — микроволновое поглощение,  $I_{MWA}$  — интенсивность MWA.

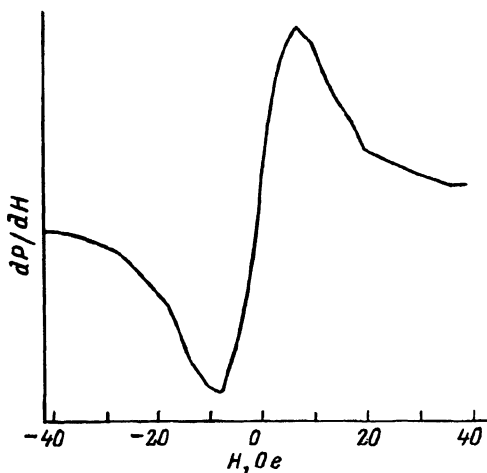


Рис. 1. Линия микроволнового поглощения образца *F-1* при  $T = 77$  К.

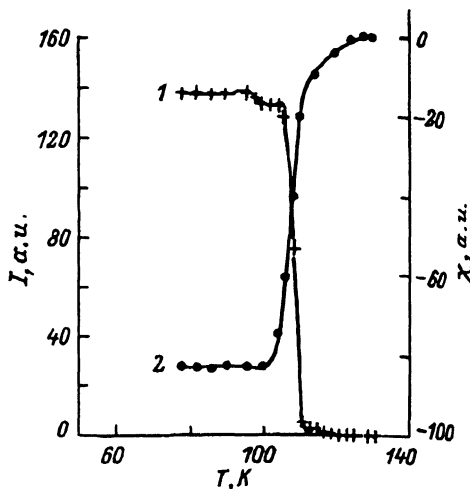


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности линии микроволнового поглощения  $I(T)$  (1) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (2) образца *F-1*.

На рис. 3 приведена линия микроволнового поглощения для образца *F-2* при сканировании внешнего магнитного поля в пределах  $\pm 40$  Gs, а на рис. 4 показаны температурные зависимости микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости образца *F-2*.

На рис. 3 отчетливо виден гистерезис при реверсе внешнего магнитного поля, характерный для линии микроволнового поглощения в высокотемпературных сверхпроводниках и обусловленный захватом магнитного потока внутренними джозефсоновскими петлями (см., например, [4]). Ширина линии микроволнового поглощения образца *F-2*  $\Delta H_{pp} = 6$  Oe меньше, чем у образца *F-1* (15 Oe). Это объясняется тем, что температура измерения ( $T = 77$  К) для образца *F-2* практически совпадает с температурой  $T_{cf}$ . Как было отмечено для высокотемпературных сверхпроводников, при понижении температуры от  $T_c$  ширина линии микроволнового поглощения растет [4], что обусловлено увеличением критических параметров слабой сверхпроводимости. Температурные зависимости интенсивности микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости (рис. 4) аналогичны наблюдавшимся в образце *F-1*, но область фазового перехода сдвинута в сторону более низких температур ( $T_{cs} = 100$  К,  $T_{cf} = 75$  К). Значения  $T_{cs}$  и  $T_{cf}$ , а также интенсивность микроволнового поглощения во многом определяются механическим состоянием образца, в частности степенью его механического сжатия, и, по-видимому, другими условиями, которые пока не удалось выяснить. Дополнительное сжатие образца *F-2* привело к появлению второго перехода с параметрами, близкими к параметрам перехода в образце *F-1* (рис 5,а). Влияние механического состояния образца демонстрируется также на рис. 5,б. На рис. 5 приведены температурные зависимости линии микроволнового поглощения образца *F-1* в виде свободного порошка (кривая 1) и для сжатого (механически) порошка (кривая 2).

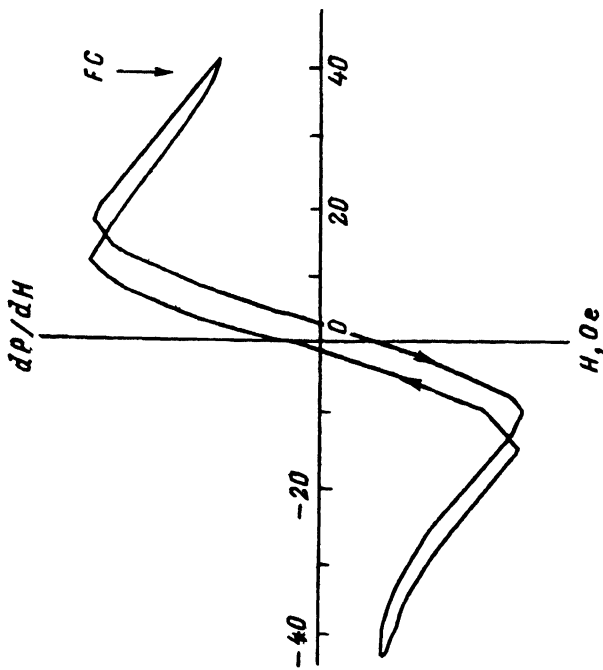


Рис. 3. Линия микроволнового поглощения образца F-2 при реверсе внешнего магнитного поля. FC — поле, в котором охлаждается образец.

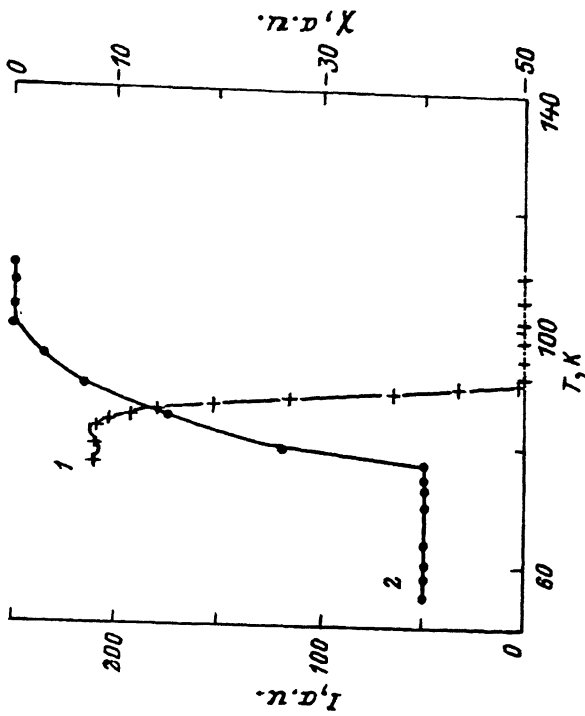


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности линии микроволнового поглощения  $I(T)$  (1) и магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (2) образца F-2.

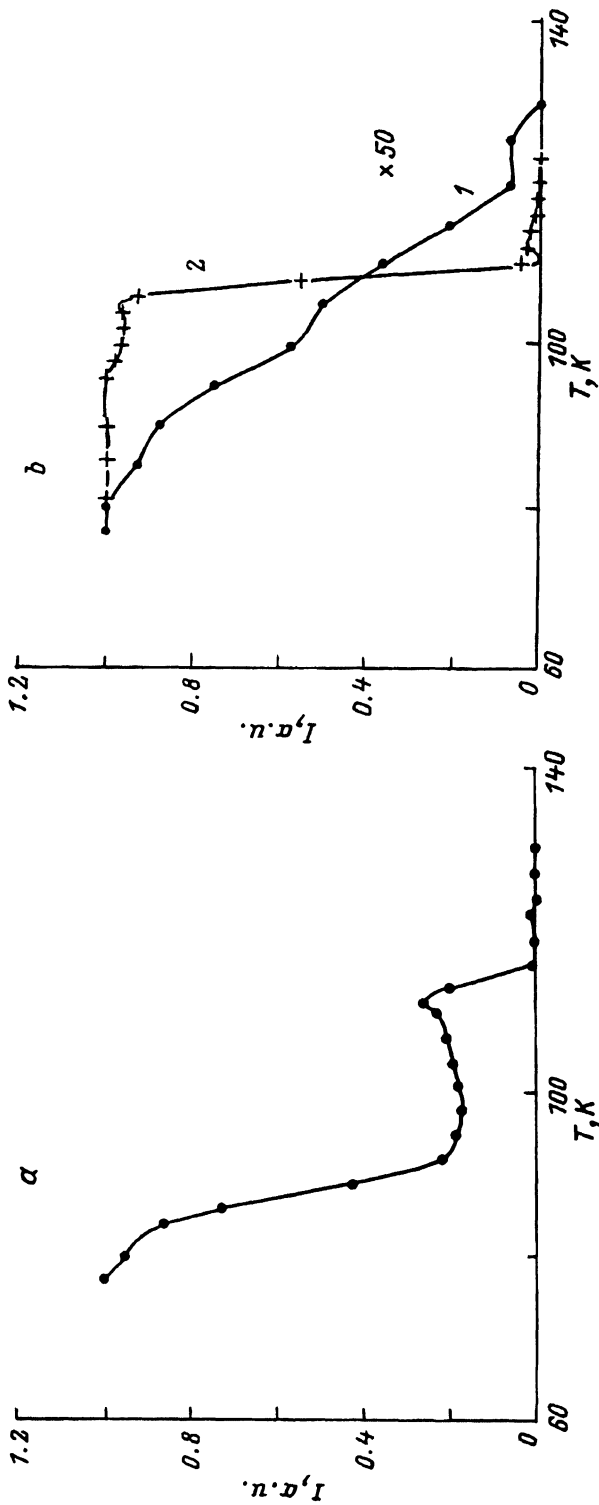


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности линии микроволнового поглощения. а — после дополнительного механического сжатия образца F-2; б — образца F-1 в свободном состоянии (1) и после механического сжатия(2). Кривая 1 на рисунке увеличена в 50 раз.

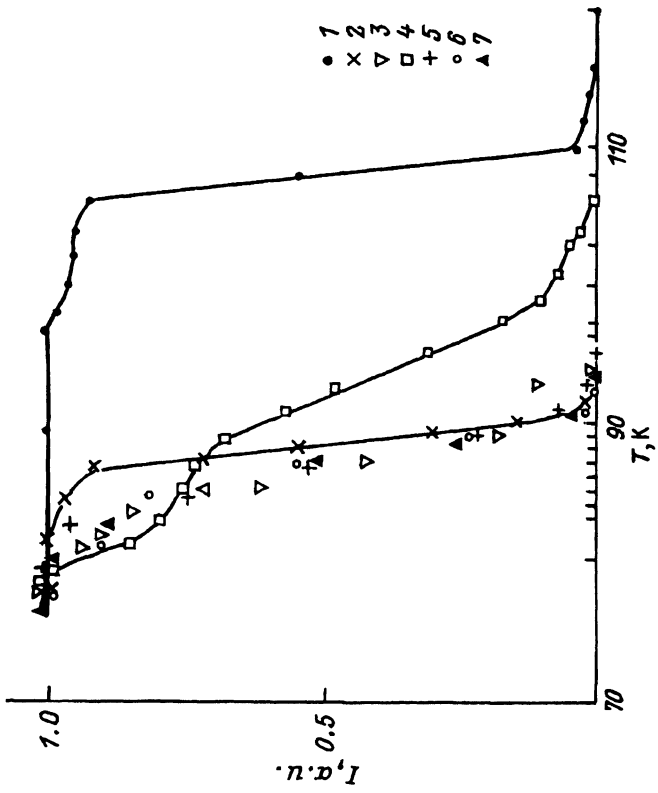


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивности линий микровolumetric поглощения различных (1-7) образцов С-Си в интервале температур 77-140 К. Все интенсивности нормированы на  $I$  при  $T = 77$  К.

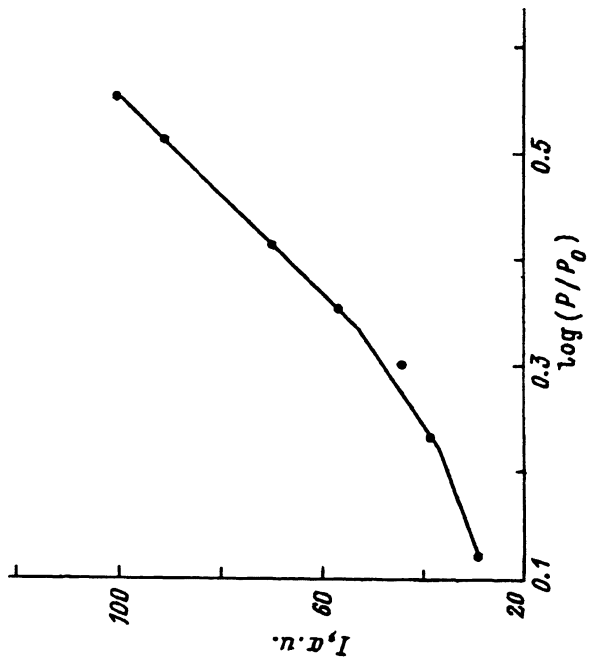


Рис. 7. Зависимость интенсивности линии микровolumetric нового поглощения образца F-4 от СВЧ-мощности в резонаторе.

По-видимому, именно механическим состоянием образца можно объяснить тот разброс параметров перехода, который наблюдался на других образцах серии  $F$  при измерении температурных зависимостей интенсивности линии микроволнового поглощения (рис. 6).

На рис. 7 показана зависимость интенсивности линии микроволнового поглощения от СВЧ-мощности в резонаторе  $P/P_0$  ( $P_0 = 250 \text{ mW}$ ) для образца  $F-4$ .

Полученные результаты, как нам представляется, свидетельствуют в пользу существования высокотемпературной сверхпроводимости в системе  $C-Su$ . Действительно, во-первых, переход в диамагнитное состояние образцов сопровождается появлением линии микроволнового поглощения (рис. 2, 4); во-вторых, параметры линии (форма, ширина) в слабых магнитных полях (рис. 1, 3) близки к параметрам линии микроволнового поглощения, наблюдаемой в высокотемпературных сверхпроводниках при  $T < T_c$ ; в-третьих, наблюдается гистерезис зависимости  $dP/dH$  как функции  $H$  (рис. 3), характерный для микроволнового поглощения в сверхпроводниках, содержащих внутренние джозефсоновские переходы.

Из рис. 5,  $a, b$  видно, что существенную роль в образовании сверхпроводящего состояния во всем образце играют контакты между гранулами. При отсутствии этих контактов не удастся зарегистрировать четкий фазовый переход. Однако нельзя исключить и существование слабой сверхпроводимости внутри гранул. Это предстоит еще разрешить наряду с основным вопросом: как устроено сверхпроводящее состояние в системе  $C-Su$ . По данным рентгеноструктурного анализа [3] и предварительным микроструктурным исследованиям, образцы являются неоднородными. Основной фазой является аморфный углерод с характерным размером молекулярного образования  $\sim 20 \text{ \AA}$ , что, по-видимому, соответствует размеру плоского углеродного кластера, получившегося в результате «раскрытия» фуллерена при высокой температуре отжига ( $700-900^\circ\text{C}$ ). Кроме этого, в образцах содержатся кластеры меди размером несколько сот ангстрем и небольшое количество неидентифицированного соединения меди, не соприкасающиеся между собой. Очевидно, часть медных атомов интеркалирует в углеродное аморфообразное состояние. Поскольку параметры сверхпроводящего состояния зависят от степени механического сжатия порошкообразного образца, т.е. от параметров межгранульных контактов, то, по-видимому, сверхпроводящее состояние внутри гранулы организуется в углеродной матрице. При этом важную роль играет размер углеродного молекулярного образования. При увеличении размеров этого образования образец переходит в магнитоупорядоченное состояние. Такой вывод можно сделать исходя из тех фактов, что увеличение длительности отжига от 1 до 24 ч приводило к исчезновению сверхпроводящих свойств и появлению слабого ферромагнетизма; кроме того, при использовании в качестве исходного углерода УДА с характерным размером  $\sim 100 \text{ \AA}$  также получают ферромагнитные образцы системы  $C-Su$ . Роль меди, как и роль кислорода в образовании сверхпроводящего состояния, пока неясна. Это одна из проблем, которую предстоит решить.

Тем не менее приведенные в данной работе результаты позволяют предположить существование высокотемпературной сверхпроводимости в системе  $C-Su$ , которую нельзя приписать ни одному из известных высокотемпературных сверхпроводников из-за отсутствия в образцах необходимых для этого элементов ( $Y, Ba, La, Bi, Ca, Tl, Hg$  и т.д.).



Можно предположить, что микроволновое поглощение в шунгитах при  $T \leq 110 \text{ K}$  [5] и диамагнетизм в пленках аморфного углерода, интеркалированного медью при  $T = 80 \text{ K}$  [6], имеют ту же природу, что и в исследованных образцах С-С<sub>и</sub>, т.е. сверхпроводящее состояние в неупорядоченной системе с определенной структурой и размерами молекулярного образования в виде плоскости малых размеров (десятки ангстрем).

В заключение авторы выражают глубокую признательность О.И.Конькову и Е.И.Терукову, приготовившим образцы системы С-С<sub>и</sub>, и В.Э.Гасумянцу за измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости образца F-2.

Работа поддержана Научным советом по проблеме «Фуллерены и атомные кластеры».

#### Список литературы

- [1] Кведер В.В., Мchedлидзе Т.Р., Осипьян Ю.А., Шалынин А.И. Письма в ЖЭТФ **46**, Приложение, 176 (1987).
- [2] Мастеров В.Ф., Егоров А.И., Герасимов Н.П., Козырев С.В., Лихолит И.Л., Савельев В.П., Федоров А.В., Штельмах К.Ф. Письма в ЖЭТФ **46**, 7, 289 (1987).
- [3] Мастеров В.Ф., Коньков О.И., Приходько А.В., Теруков Е.И., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **20**, 15, 17 (1994).
- [4] Мастеров В.Ф. Высокотемпературная сверхпроводимость / Под ред. А.А.Киселева, Л. (1990). С. 405–445.
- [5] Мастеров В.Ф., Чудновский Ф.А., Козырев С.В., Зайденберг А.З., Подосенова Н.Г., Рожкова Н.Н., Стаханович Г.Б. СФХТ **6**, 9, 1848 (1993).
- [6] Аверьянов В.Л., Базиева Н.Е., Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **19**, 12, 77 (1993).