

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Cu_nC_{60} В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ СОСТОЯНИИ

© В.Ф.Мастеров, А.В.Приходько, Е.И.Теруков,
О.И.Коньков, К.Лидерс,* М.Краус*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Freie Universität, Berlin, Bundesrepublik Deutschland

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1995 г.)

Приводятся результаты измерения полного магнитного момента порошкообразного образца Cu_nC_{60} на СКВИД-магнетометре в интервале температур 4.2–150 К при охлаждении в нулевом (ZFC) и ненулевом магнитном (FC) поле, свидетельствующие о существовании диамагнитного эффекта при $T = 120$ К на фоне значительного парамагнетизма, вызванного, вероятнее всего, медными кластерами. Совместный анализ СКВИД-измерений и результатов исследования температурной зависимости микроволнового поглощения позволяет сделать вывод о существовании в образцах Cu_nC_{60} сверхпроводящей фазы с $n \sim 1.6$ при температурах ниже 120 К.

В работе [1] сообщалось о возможном существовании сверхпроводящего состояния в системе $Cu-C_{60}$ с температурой фазового перехода выше азотной. Дальнейшие исследования этой системы, в частности изучение микроволнового поглощения [2], подтвердили высказанное в [1] предположение. Представленные в [2] температурные зависимости сигнала микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости, измеренной на низких частотах ($f = 1$ kHz), с очевидностью указывают на существование сверхпроводящего фазового перехода, температура которого для различных образцов меняется от 80 до 120 К (рис. 1), что значительно выше, чем у фуллеридов на основе щелочных металлов ($T_c \sim 40$ К).

Исследовались порошкообразные образцы, полученные путем отжига механической смеси чистого фуллерена C_{60} и электролитической меди в соотношении 7:1 при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 3 h. Рентгеноструктурный анализ и микроанализ показали, что исследованные образцы существенно неоднородны [3], в частности в них содержатся кластеры меди различных размеров от ~ 1000 Å до нескольких микрон. По данным ЭПР в образцах также присутствуют ионы Cu^{2+} . Очевидно, что сверхпроводящими свойствами обладает только одна из фаз (по нашим предположениям Cu_nC_{60}).

В настоящей работе анализируются результаты измерения полного магнитного момента образца, содержащего сверхпроводящую фазу Cu_nC_{60} , на СКВИД-магнетометре в интервале температур 4.2–150 К в

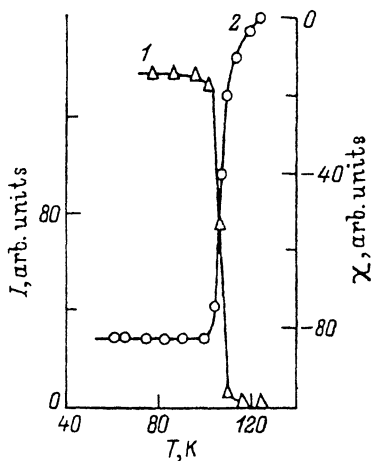


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности линии микроволнового поглощения (1) и магнитной восприимчивости (2) образца Cu_nC_{60} .

нулевом магнитном поле (ZFC) и в магнитном поле (FC). При этом измерения в нулевом магнитном поле проводились при повышении, а в магнитном поле при понижении температуры.

Полный магнитный момент образца при гелиевой температуре был парамагнитный. При повышении температуры в режиме ZFC в магнитном поле 98 G парамагнетизм слабо увеличивался до температуры приблизительно 100 K, после чего резко возрастал в интервале температур 100–120 K. Дальнейшее повышение температуры до 150 K не приводило к заметному изменению намагниченности образца. На рис. 2 представлена температурная зависимость полного магнитного момента системы Cu–C в интервале температур 90–150 K. Отметим, что начальная температура сверхпроводящего фазового перехода $T_{cs} = 120$ K практически совпадает с температурой, полученной из измерений микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости на низких частотах (рис. 1). При охлаждении образца в магнитном поле магнитный момент при понижении температуры монотонно увеличивается, претерпевая небольшой скачок в области фазового перехода (рис. 2). По измерениям магнитного момента в режиме ZFC оценивался объем мейснеровской фазы в образце: он составлял около 10%.

Исходный парамагнетизм образцов системы Cu–C₆₀ может быть обусловлен двумя причинами: во-первых, фазой, содержащей ионы Cu^{2+} ; во-вторых, кластерами меди малых (100–1000 Å) размеров. Магнитные свойства таких медных кластеров в пористых материалах исследовались в [4]. Поскольку на СКВИД-магнетометре измеряется интегральный магнитный момент образца, то диамагнитный эффект в сверхпроводящей фазе Cu_nC_{60} проявляется на фоне значительного парамагнетизма.

Различие температурных зависимостей намагниченности (восприимчивости) сверхпроводников при FC- и ZFC-измерениях, представляющих собой множественную джозефсоновскую среду, неоднократно отмечалось в литературе. В частности, в [5] представлены результаты ZFC- и FC-измерений магнитной восприимчивости кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в условиях эксперимента, близких к нашим. Авторы отмечали, что в режиме FC магнитная восприимчивость образцов в на-

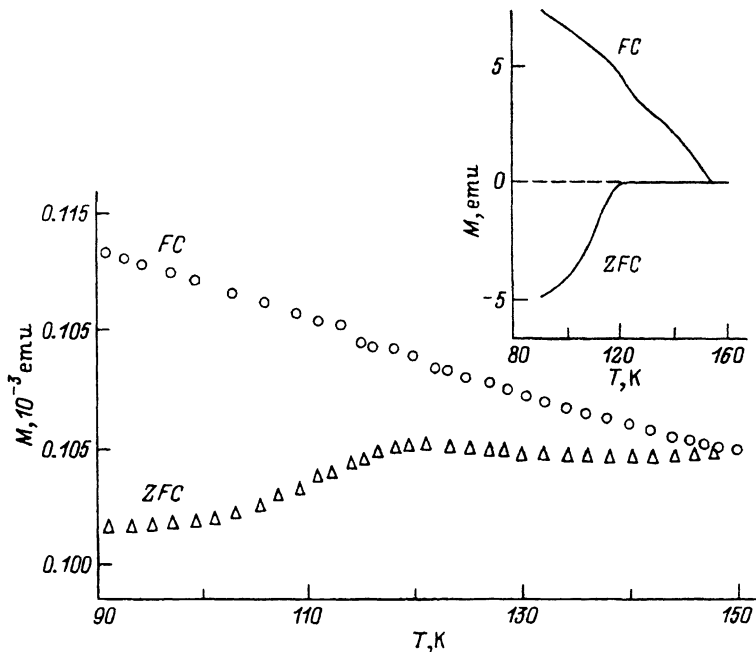


Рис. 2. Температурная зависимость полного магнитного момента M образца Cu_nC_{60} в магнитном поле (FC) и в нулевом магнитном поле (ZFC). На вставке — M за вычетом исходного парамагнетизма нормального состояния образца при 150 К.

правления оси c значительно меньше, чем при ZFC-измерениях (практически стремится к нулю с точностью до диамагнетизма образца в нормальном состоянии). В этой же работе показано, что увеличение магнитного поля до 100 Г при ZFC-измерениях приводит к размытию фазового перехода ΔT_c приблизительно до 20 К, что близко к результатам, полученным нами (рис. 2).

В [6] докладывалось о наблюдении парамагнитного эффекта Мейснера в пленках сверхпроводника $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. При этом отмечается значительное уменьшение FC-сигнала по сравнению с ZFC-сигналом в поле 25 Г, что объясняется сильным пиннингом. Наблюдаемый парамагнитный момент описывается в рамках модели слабо связанных петель, предложенной в [7], согласно которой в джозефсоновских петлях, содержащих парамагнитные примеси, могут существовать отрицательные критические точки (π -переходы). Аналогичный эффект ранее наблюдался на керамических образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [8].

Как видно из рис. 2, в нашем случае также наблюдается увеличение парамагнетизма при ZFC-измерениях. Однако мы считаем, что основной вклад в магнитный момент при этом вносят кластеры меди. Парамагнитный эффект Мейснера, по-видимому, проявляется только в некотором увеличении парамагнетизма в области фазового перехода, что отчетливо видно на вставке на рис. 2, где приведены FC- и ZFC-сигналы за вычетом исходного парамагнетизма нормального состояния образца $\text{Cu}-\text{C}_{60}$ при $T = 150$ К.

Остановимся на обсуждении возможного состава сверхпроводящей фазы Cu_nC_{60} . Предполагалось, что сверхпроводящее состояние должно существовать в металлофуллерене $Cu_{1.5}C_{60}$. При этом мы полагали, что, во-первых, медь будет находиться в состоянии Cu^{2+} и, во-вторых, электроны связываются в пары за счет обменно-корреляционного взаимодействия, в котором принимает участие ион металла. По электронной структуре фуллерид $Cu_{1.5}C_{60}$ соответствует металлофуллеренам типа K_3C_{60} , также обладающим сверхпроводящими свойствами, но при гораздо более низких температурах ($T_c \sim 40$ К). По нашему мнению, ионы Cu^{2+} (электронная конфигурация $3d^9$) должны способствовать увеличению энергии связи электронов в куперовской паре. Это предположение отчасти подтверждается измерениями, проведенными нами на пленках Cu_nC_{60} , у которых сверхпроводящий переход был обнаружен только в составах с $n = 1.2-1.9$ [9].

Со структурной точки зрения возможны металлофуллерены, в которых атомы металла занимают только октаэдрические междоузлия в решетке фуллерена, что отвечает составу AC_{60} , или все междоузлия (октаэдрические и тетраэдрические), образуя фуллерид A_3C_{60} . Поэтому значение индекса $n = 1.5$ соответствует либо фуллериду меди CuC_{60} со сверхстехиометрическими атомами меди, частично заполняющими тетрамеждоузлия, либо составу Cu_3C_{60} с вакансиями меди в тетрапустах. Однозначно разрешить этот вопрос в настоящее время мы не можем.

На важную роль фуллереносодержащей фазы для получения сверхпроводящего состояния указывает то, что при повышении температуры ($T > 800^\circ C$) или увеличении длительности отжига ($t > 3$ h) смеси фуллерен-медь при приготовлении образцов $Cu-C_{60}$ фуллереновые линии на рентгеновской дифрактограмме отсутствуют, при этом исчезает сверхпроводящий фазовый переход по данным как микроволнового поглощения, так и СКВИД-измерений. Исследования электронного парамагнитного резонанса и измерения на СКВИД-магнетометре указывают на возникновение в таких образцах магнитоупорядоченных областей. Возможно, что увеличение температуры и/или длительности отжига медь-фуллеренной системы приводит к увеличению числа мелких кластеров меди, обладающих большим магнитным моментом, которые в конечном счете начинают взаимодействовать между собой.

Таким образом, комплекс исследований, проведенных на образцах $Cu-C_{60}$, включая СКВИД-измерения, исследование температурной зависимости микроволнового поглощения и магнитной восприимчивости на низких частотах [2], а также сопротивления электрическому току [1] и СВЧ-измерения на длинах волн 2-8 мм [10], с очевидностью свидетельствует о существовании сверхпроводящей фазы Cu_nC_{60} с аномально высокой для фуллеридов температурой фазового перехода $T_{cs} \simeq 120$ К.

Предстоит выяснить микроструктуру сверхпроводящей фазы в системе медь-фуллерен и возможную роль кислорода в образовании этой фазы.

Работа частично поддержана Научным советом по направлению «Фуллерены и атомные кластеры» в рамках проекта «Зона».

Список литературы

- [1] Мастеров В.Ф., Коньков О.И., Приходько А.В., Теруков Е.И., Попов Б.П., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **20**, 15, 17 (1994).
- [2] Мастеров В.Ф., Попов Б.П., Приходько А.В. ФТТ **37**, 8, 2503 (1995).
- [3] Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Дапкус Л.З. ФТТ **38**, 5, 1401 (1996).
- [4] Garcia N., Crespo P., Hernando A., Bovier C., Seruqhetti J., Duval E. Phys. Rev. **B47**, 570 (1993).
- [5] Niskanen K., Norling P., Nordblad P., Svedindh P., Lungren L., Folster J., Lundstron T. Physica **C162-164**, 1637 (1989).
- [6] Weiyan Guan. Appl. Phys. Lett. **66**, 2748 (1995).
- [7] Булаевский Л.Н., Кузий В.В., Собянин А.А. Письма в ЖЭТФ **25**, 314 (1977).
- [8] Braunisch W., Knauf N., Kataev V., Neuhausen S., Grutz F., Kock A., Roden B., Khomskii D., Wohlleben D. Phys. Rev. Lett. **68**, 1908 (1992).
- [9] Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И. ФТТ **38**, 6, 1687 (1996).
- [10] Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Коньков О.И., Теруков Е.И. Письма в ЖТФ **21**, 1, 66 (1995).