

АНОМАЛИИ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ МЕДЬ–КИСЛОРОД

© А.А.Самозвалов, 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.Пилюгин

Институт физики металлов

Уральского отделения Российской академии наук,

620219 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 13 февраля 1996 г.

В окончательной редакции 13 июня 1996 г.)

Исследованы магнитные и электрические свойства, эффект экранирования и ЭПР частично восстановленного монооксида меди и ряда других образцов системы медь–кислород. В температурной области 100–300 К обнаружены аномалии магнитной восприимчивости, намагниченности, электросопротивления при СВЧ и эффект экранирования. Характер аномалий позволяет предположить, что в исследованных образцах системы медь–кислород возможно образование зародышей метастабильной примесной сверхпроводящей фазы с критической температурой до 200–300 К.

Исследования монооксида меди в связи с проблемой сверхпроводимости свидетельствуют о близости его основных физических свойств и свойств исходных соединений купратных сверхпроводников. Так, исследования комплекса электрических и оптических свойств указанных соединений показали, что все они являются полупроводниками с малоподвижными носителями заряда типа поляронов малого радиуса [1,2]. Подобны их магнитные свойства: все они являются 3D-антиферромагнетиками ниже температуры T_N и низкоразмерными 1D или 2D-антиферромагнетиками с состоянием спиновой квантовой жидкости выше T_N [3]. Близки их оптические спектры [2], низкотемпературное поведение магнитной восприимчивости и магнитострикции [4], $O_{K\alpha}$ -рентгеновские спектры [5], свидетельствующие о подобии их электронных структур.

Такое подобие свойств является, очевидно, следствием общего для CuO и указанных соединений структурного элемента — слегка искаженного квадратного кластера (CuO_4). Указанные особенности CuO подтверждаются обнаружением в этом оксиде аномальных электрических [6] и магнитных [7] нестабильностей. Природа этих аномалий еще не выяснена, однако имеются основания предполагать их связь со сверхпроводимостью. Так, в [8] было высказано предположение об образовании в частично восстановленном CuO_x эпитаксиальных пленок CuO со структурой NaCl , отличной от моноклинной структуры CuO и благоприятной для реализации сверхпроводимости.

Для получения новой информации об аномалиях в CuO в области температур 70–400 К был исследован комплекс магнитных (восприимчивость, намагниченность, ЭПР), электрических (на постоянном токе и при СВЧ) и экранирующих свойств нескольких групп образцов на основе CuO .

1. Образцы и методики измерений

С целью выяснения возможности образования в системе Cu-O помимо фаз CuO и Cu_2O примесей других фаз были приготовлены четыре группы образцов на основе CuO : 1) частично восстановленные образцы CuO_x с $x = 0.8-0.9$ (см. [6]), 2) подвергнутые обработке высоким давлением со сдвиговым вращением (с целью частичного восстановления и размельчения зерен оксида, см. [9]) образцы CuO и CuO с примесью Li и Ag , 3) подвергнутые термообработке образцы CuO с примесью Li , F , Cu_2O и Cu , 4) контактные структуры — монокристалл CuO –пленка Cu . Образцы подвергались рентгеноструктурному и рентгенофазовому анализу.

Чувствительным методом обнаружения малой примеси сверхпроводящей фазы в образце является метод экранирования. Простой прибор, созданный на основе этого метода, представляет собой воздушный трансформатор, содержащий две соосные катушки, в зазоре между которыми располагается образец в виде таблетки диаметром ~ 5 мм и толщиной 0.5–1 мм. Переменный ток в первичной катушке создает магнитное поле в зазоре 0.5–1 Ое. Во вторичной катушке индуцируется сигнал, величина которого зависит от степени экранирования магнитного потока образцов. Градуировка прибора измерениями образцов смеси CuO с добавками фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ от 0.2 до 5% по объему показала, что наличие в образце примеси сверхпроводящей фазы в 0.3–0.5% четко фиксируется на самописце в виде ступеньки. Величина ступеньки пропорциональна объему сверхпроводящей фазы в образце. Магнитная восприимчивость и намагниченность измерялись соответственно на магнитных весах Фарадея с чувствительностью $5 \cdot 10^8 \text{ cm}^3/\text{g}$ при $H \leq 15 \text{ kOe}$ и на вибрационном магнитометре с чувствительностью $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ при $H \leq 20 \text{ kOe}$. ЭПР исследовался на ЭПР-спектрометре ERS-231 в X-диапазоне [10]. Электропроводность на постоянном токе измерялась четырехконтактным способом с использованием вольтметра «Solatron» с чувствительностью $\sim 10^{-7} \text{ V}$. Электропроводность при СВЧ измерялась резонаторным способом при 10 GHz [11]. Бесконтактный СВЧ-метод позволяет фиксировать наличие малой примеси сверхпроводящей фазы в образце даже при отсутствии сквозной проводимости через образец.

2. Результаты

Следует заметить, что чистые и стехиометрические моно- и поликристаллы CuO , не подвергавшиеся каким-либо воздействиям, никаких аномалий, свидетельствующих о примеси сверхпроводящей фазы, не показывают [3]. В таких образцах отсутствует и ЭПР, что соответствует антиферромагнитной природе CuO [10].

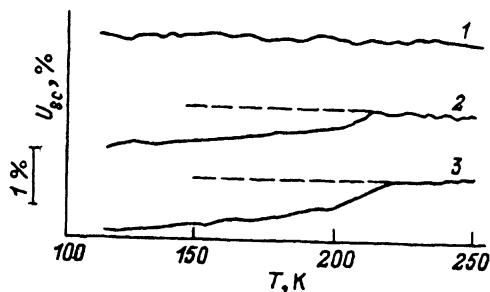


Рис. 1. Температурная зависимость эффекта экранирования для частично восстановленного образца монооксида меди CuO_x ($x = 0.86$).

На рис. 1 изображена температурная зависимость эффекта экранирования U_{sc} для частично восстановленного образца $\text{CuO}_{0.86}$. Линия 1 калибровочная (без образца в приборе). Видно, что разброс величины сигнала не превышает 0.1–0.2%. Кривые 2 и 3 (повтор) свидетельствуют о наличии размытой ступеньки — уменьшении сигнала U_{sc} за счет экранирования образцом на 1%.

Рис. 2 показывает температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для того же образца $\text{CuO}_{0.86}$, что и на рис. 1, измеренные при $H = 8900$ (кривая 1) и 500 Ое (кривая 2). Видно, что зависимости $\chi(T)$ имеют парамагнитный характер (в отличие от стехиометрического образца CuO), т. е. наблюдается повышение χ при понижении температуры, и на фоне этого повышения χ при 230 К имеется аномалия — четкое и резкое «диамагнитное» уменьшение χ . Видно, что относительная величина этой аномалии $\Delta\chi/\chi$ при $H = 500$ Ое в несколько раз больше, чем при $H = 8900$ Ое, т. е. величина «диамагнитной» аномалии уменьшается с ростом H . Подобная аномалия наблюдалась и для термообработанного образца CuO с добавкой меди. Аналогичные аномалии — ступеньки на температурной зависимости намагниченности, измеренной на вибрационном магнитометре при $H = 500$ Ое, — также наблюдались при 230 К для образцов CuO_x с $x < 1$.

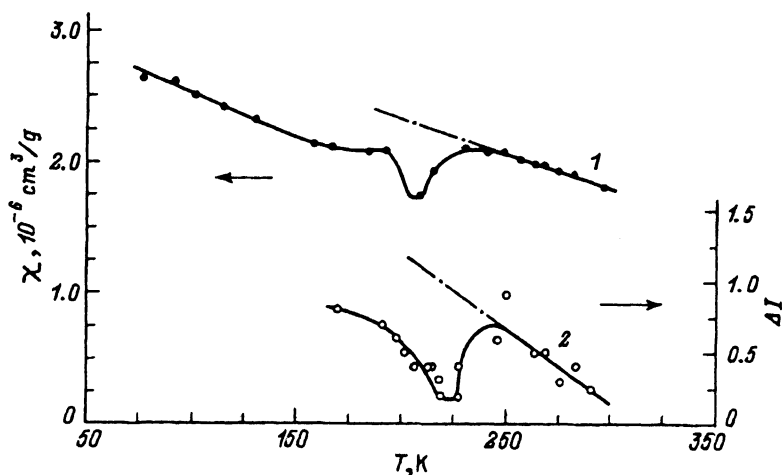


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца CuO_x ($x = 0.86$), измеренные на магнитных весах при $H = 8900$ (1) и 500 Ое (2).

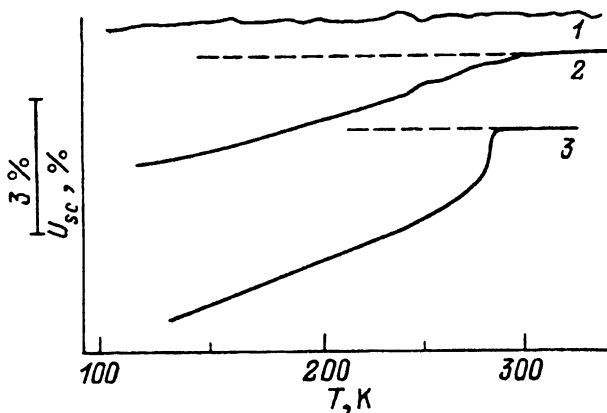


Рис. 3. Температурная зависимость эффекта экранирования контактных структур пленка меди-монокристалл CuO .

На рис. 3 изображен эффект экранирования для двух образцов — контактных структур пленка меди-монокристалл CuO . Линия 1 — прибор без образца. Видны аномалии при 308 (образец А) и при 290 К (образец В). Эффект соответствует более чем 3% примесной фазы. Следует заметить, что на ряде образцов первой и второй групп также наблюдались аномалии при T до 240–280 К, однако их величина была $\leq 1\%$.

В отличие от чистых и стехиометрических образцов CuO , в которых ЭПР не наблюдается [10], частично восстановленные образцы CuO_x показывают четкие сигналы ЭПР с g -фактором, равным 2.05 ± 0.05 . Обнаружена корреляция параметров сигнала со степенью восстановления CuO . Образцы CuO_x с содержанием Cu_2O до 10% имеют линию слабой интенсивности с $\Delta H = 600 \text{ Oe}$, при содержании Cu_2O около 15% $\Delta H = 500 \text{ Oe}$, при 20% Cu_2O $\Delta H = 440 \text{ Oe}$, а при 40% Cu_2O ΔH сузилась до 160 Oe. Это уменьшение ΔH может быть связано с эффектом обменного сужения при увеличении концентрации парамагнитных ио-

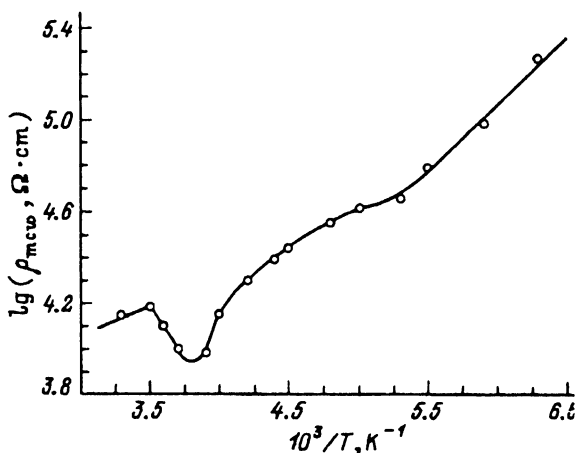


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления, измеренного на СВЧ, для частично восстановленного CuO_x ($x < 1$).

нов Cu^{2+} в примесной фазе. Все эти образцы имели «парамагнитный» ход $\chi(T)$ и показывали вышеуказанные аномалии.

Измерения электропроводности на постоянном токе образцов CuO_x с $x < 1$ и других образцов, на которых наблюдались аномалии, не показали каких-либо особенностей в температурном ходе проводимости. Это можно объяснить малым объемом примесной фазы в образце и соответственно отсутствием сквозной проводимости через образец и (или) недостаточно малой (большей, чем критическая) плотностью тока через образец. Однако при температурных измерениях СВЧ-электросопротивления в образцах CuO_x с $x < 1$ наблюдался четкий минимум $\rho_{\text{тсв}}$ при охлаждении (рис. 4). Аномалия $\rho_{\text{тсв}}$ в виде минимума при температуре ниже критической является следствием специфики СВЧ-методики измерения $\rho_{\text{тсв}}$ малых объемов примесной ВТСП-фазы в матрице CuO [11].

3. Обсуждение

Характер обнаруженных аномалий позволяет предположить, что их причиной является примесь (зародыши) сверхпроводящей фазы в исследованных образцах системы медь-кислород. Об этом свидетельствуют наличие специфической диамагнитной аномалии магнитной восприимчивости и ее зависимость от величины магнитного поля, а также аномалии намагниченности, четкие эффекты экранирования и минимум $\rho_{\text{тсв}}$ ниже критической температуры. Наличие примесной фазы в исследованных образцах подтверждается исследованиями ЭПР. Поскольку CuO [10] и Cu_2O не имеют сигнала ЭПР, то регистрация ЭПР в исследованных образцах системы CuO - Cu свидетельствует о наличии здесь третьей (примесной) фазы.

Малое содержание примесной фазы в образцах (1-3% по объему) не позволяет пока идентифицировать ее рентгенографически. Однако исследования свойств показали, что эта фаза имеет «парамагнитную» температурную зависимость, более высокое значение магнитной восприимчивости и четкие сигналы ЭПР (в отличие от стехиометрического CuO).

Можно сделать некоторые предположения о возможной природе этой примесной фазы. Так, в [8] предполагалось, что наличие в образцах CuO_x с $x < 1$ фазы Cu_2O с кубической структурой может привести к эпитаксиальному росту гипотетической фазы CuO со структурой NaCl на поверхности зерен Cu_2O . Такая фаза CuO могла бы быть благоприятной для реализации ВТСП [8]. Другая возможность связана с предположением об образовании в CuO_x с $x < 1$ примесной фазы оксида Cu_4O_3 с тетрагональной структурой [12]. Эта фаза близка структурно к фазе CuO и имеет ионы меди в состояниях Cu^{1+} и Cu^{2+} . Такая фаза также может быть перспективной для сверхпроводимости. Возможной причиной образования примеси сверхпроводящей фазы в полупроводниковой антиферромагнитной матрице CuO может быть и так называемое спонтанное разделение фаз [13]. В этом случае за счет самолокализации носителей заряда в матрице CuO могут зарождаться микрокапли с металлической проводимостью и иной нежели у матри-

пы магнитной структурой, в частности и магнитно-разупорядоченной (см. также [14]).

Высокие значения критических температур и метастабильный характер аномалий, согласно теории [15], могут быть связаны со сравнительно большим $2p-3d$ -энергетическим зазором оксида меди.

Таким образом, изложенные результаты позволяют предположить, что в простейшей по составу двухкомпонентной системе медь-кислород при определенных условиях возможно образование зародышей метастабильной сверхпроводящей фазы с высокой (до 200–300 К) критической температурой.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 16063), а также программой «Поверхностные атомные структуры» (проект № 95-2.10).

Список литературы

- [1] А.А. Самохвалов, Н.А. Виглин, Б.А. Гижевский, Н.Н. Лошкарева, В.В. Осипов, Н.И. Солин, Ю.П. Сухоруков. ЖЭТФ **103**, 3, 951 (1993).
- [2] А.А. Самохвалов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, В.А. Груверман, Б.А. Гижевский, Н.М. Чеботаев. Письма в ЖЭТФ **49**, 8, 456 (1989).
- [3] T.I. Arbuzova, A.A. Samokhvalov, I.B. Smolyak, B.V. Karpenko, N.M. Chebotarev, S.V. Naumov. J. Magn. Magn. Mater **95**, 168 (1991).
- [4] И.Б. Крынецкий, А.С. Москвин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. Письма в ЖЭТФ **56**, 11, 584 (1992).
- [5] L.D. Finkelstein, V.R. Galakhov, V.V. Fedorenko, L.V. Elochin, A.A. Samokhvalov, E.Z. Kurmaev. Solid State Commun. **90**, 12, 769 (1994).
- [6] C.B. Azzoni, G.B. Paravicini, G. Samoggia, P. Ferloni, F. Parmigiani. Z. Naturforsch. **45a**, 790 (1990).
- [7] F. Marabelli, G.B. Paravicini, P. Wachter. Solid State Commun. **86**, 3, 131 (1993).
- [8] М.В. Красинькова, Б.Я. Мойжес. Письма в ЖТФ **17**, 7, 1 (1991).
- [9] V.A. Teplov, V.P. Pilugin, V.S. Gaviko, F.G. Chernishov. Nanostruc. Mater. **6**, 1-4, 437 (1995).
- [10] Н.А. Виглин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. ФТТ **38**, 4, 1277 (1996).
- [11] Н.И. Солин, А.Б. Давыдов, Г.Л. Штрапенин. Дефектоскопия. **8**, 95 (1982).
- [12] M. O'Keefe, J.-O. Bovin. Am. Mineral. **63**, 180 (1978).
- [13] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 5, 529 (1995).
- [14] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. ЖЭТФ **105**, 4, 967 (1994).
- [15] T. Tsang. Physica C **235-240**, 2273 (1994).