

АНОМАЛЬНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ (ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА?) У СОЕДИНЕНИЯ CuCl

Н.Б.Брандт, С.В.Кувшинников, А.П.Русаков,
М.В.Семенов

При достаточно быстром (со скоростью > 20 град/мин) охлаждении поликристаллических образцов CuCl , находящихся в условиях гидростатического сжатия при давлении $P \approx 5$ кбар, начиная с температуры $\sim 170\text{K}$ обнаружены повторяющиеся переходы CuCl из состояния слабого диамагнетизма с $\chi \sim - (10^{-5} + 10^{-6})$ в диамагнитное состояние с магнитной восприимчивостью, близкой к $\chi = -1$ (эффект Мейснера), сопровождающиеся в отдельных случаях резким (на несколько порядков) увеличением электропроводности. При температурах ниже $\sim 100\text{K}$ CuCl переходит в стационарное или квазистационарное состояние с $\chi \sim -1$, которое устойчиво сохраняется в этой области температур в течение, по крайней мере, нескольких часов.

В теоретических исследованиях проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, а также фазового перехода в состояние экситонного диэлектрика особая роль отводится модели электронного спектра с большой прямой запрещенной зоной E_D и малой непрямой запрещенной зоной E_g или с малым непрямым перекрытием экстремумов валентной зоны и зоны проводимости. При некоторых дополнительных условиях для таких систем предсказывается неустойчивость относительно экситонного либо сверхпроводящего спаривания с высокими критическими температурами T_c (см. например, [1]).

С этой точки зрения, особый интерес представляет соединение CuCl энергетический спектр которого соответствует указанной выше модели [2]. Результаты оптических измерений, дилатометрические, рентгенографические исследования, измерения магнитных, тепловых и электрических свойств при высоких давлениях подтверждают наличие малой непрямой щели у CuCl , меньшей энергии связи экситонов E^d . При условии $E^d \gtrsim E_g \ll E_D$ кристалл CuCl уже при комнатной температуре находится в состоянии экситонного диэлектрика с отношением эффективных масс дырок и электронов $m_h/m_e \gg 1$ [1, 3].

Параметры энергетического спектра CuCl , в частности, величина щели в спектре одночастичных возбуждений, весьма чувствительны к способу изготовления образцов, наличию в них неоднородных напряжений, примесей, заряженных дефектов, величине приложенного давления и т. п. [2, 3].

Поскольку для возникновения сверхпроводимости необходимы очень жесткие ограничения на параметры спектра [1] и ее появление можно ожидать лишь в узком интервале значений этих параметров, в настоящей работе были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и электропроводности у образцов CuCl , изготовленных по различным технологическим схемам, при гидростатических давлениях до 10 кбар в равновесных и неравновесных условиях в интервале температур 4,2 + 350К.

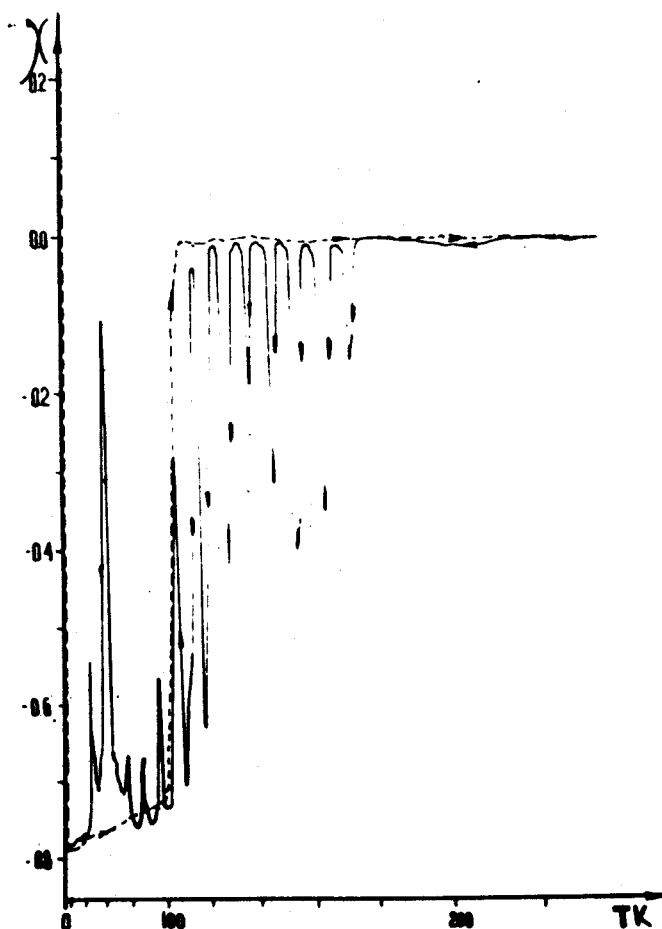


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости CuCl от температуры при охлаждении (сплошная кривая) и при нагреве (пунктирная линия). В начале координат показан калибровочный сигнал сверхпроводящего перехода свинцового датчика. Температура измерялась термопарой медь – константан. $P \approx 5$ кбар.

Дифференциальная магнитная восприимчивость χ измерялась модуляционным методом на частоте ~ 20 гц. В одну из измерительных катушек помещался образец CuCl , спрессованный в форме цилиндра (диаметр $\sim 1,4$ мм, высота ~ 3 мм), в другую — свинцовый или оловянный датчик такого же размера, предназначенный для калибровки абсолютной величины и знака восприимчивости, а также для определения величины давления. Измерительные катушки помещались в камеру гидростатического давления. Для измерения электропроводности σ в образец впрессовывались два медных электрода.

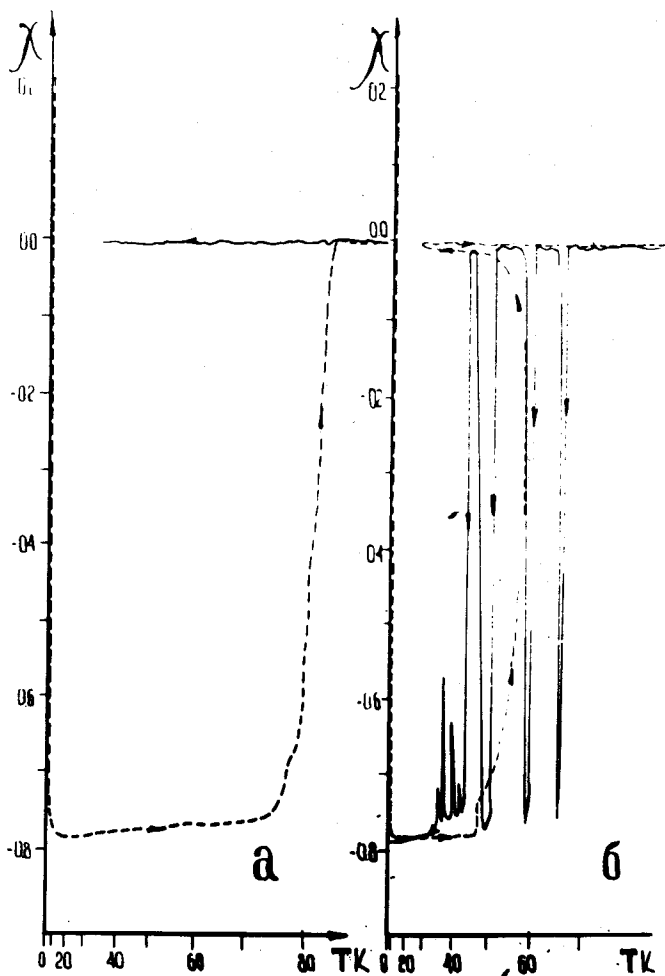


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости CuCl от температуры: а) Нагрев (пунктирная кривая) и медленное охлаждение (сплошная кривая); б) быстрое охлаждение от температуры ~ 300 К (сплошная кривая), нагрев и остановка в момент перехода с последующим охлаждением и нагревом (пунктирная линия)

Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости для одного из образцов при $P \approx 5$ кбар приведены на рис. 1 и рис. 2. При нулевом давлении величина восприимчивости CuCl составляет¹⁾ $\sim -5 \cdot 10^{-6}$ и при давлениях до ~ 8 кбар при температурах $\sim 300\text{K}$ по порядку величины не меняется.

При охлаждении от комнатной температуры, в области $\sim (170 + 100\text{K})$ наблюдаются диамагнитные скачки магнитной восприимчивости, приблизительно периодичные по температуре.

Положение пиков восприимчивости по шкале температур для нескольких последовательных циклов охлаждения в пределах точности измерений, постоянно. Период изменения X составляет $\sim (8,8 \pm 0,3)\text{K}$ (рис. 3). При температуре ниже $\sim 100\text{K}$ характер изменения магнитной восприимчивости меняется: если при $T > 100\text{K}$ сильный диамагнетизм возникает периодически на фоне слабого диамагнетизма, то при $T < 100\text{K}$ образец переходит в состояние с почти идеальным диамагнетизмом ($X \approx -0,8$), которое периодически в процессе охлаждения частично разрушается. Ниже $\sim 45\text{K}$ состояние идеального диамагнетизма сохраняется неизменным.

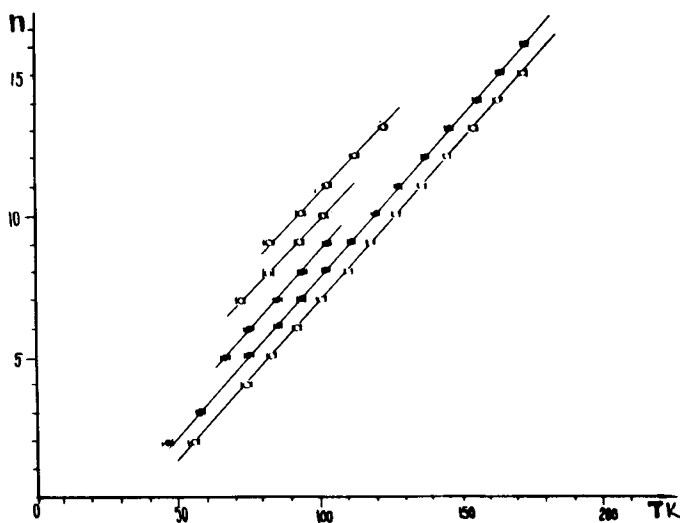


Рис. 3. Зависимость от температуры положения максимумов (●) и минимумов (○) магнитной восприимчивости при различных циклах охлаждения (n — условный номер максимума или минимума)

¹⁾ Все величины в статье приведены в системе СИ, в которой "идеальному" диамагнетизму соответствует $X = -1$.

При нагреве до температуры $\sim 100\text{K}$ образец остается в диамагнитном состоянии (пунктирная кривая на рис. 1), а затем его восприимчивость резко изменяется до малого значения, сохраняющегося до комнатной температуры.

При повторении циклов нагрева и охлаждения (от 350 до 4,2K) температура T_c диамагнитного перехода постепенно понижается (после 10-го цикла нагрева $T_c \sim 50\text{K}$). Если остановить нагрев во время перехода образца из состояния "идеального" диамагнетизма в слабо диамагнитное состояние и затем начать охлаждение, то при этом диамагнетизм продолжает уменьшаться и обратного перехода в состояние с "идеальным" диамагнетизмом не происходит (рис. 2, б). Таким образом, вблизи T_c диамагнитное состояние не является устойчивым. Однако, при температурах ниже T_c диамагнитное состояние является, по-видимому, устойчивым и не меняется при фиксации температуры в течение, по крайней мере, нескольких часов.

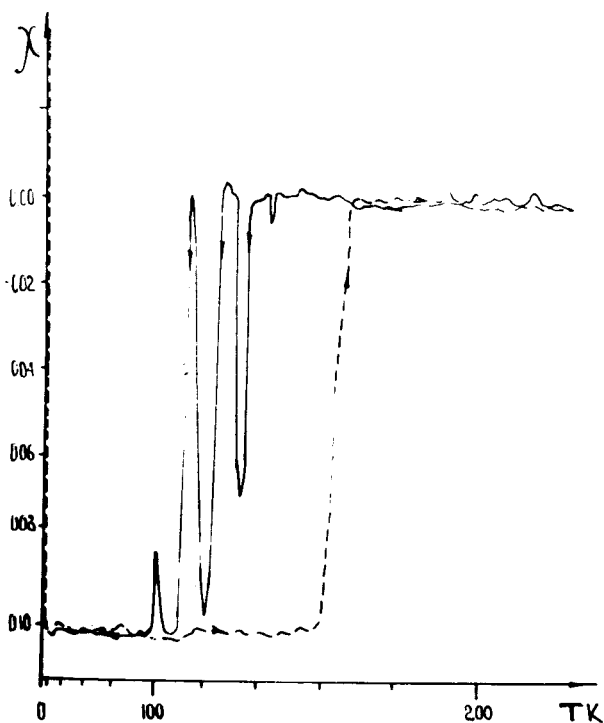


Рис. 4.

Характерной особенностью температурных зависимостей является то, что возникновение состояния с сильным диамагнетизмом происходит лишь при охлаждении образца с достаточно большой скоростью (более ~ 20 град/мин). Медленное охлаждение не сопровождается какими-либо изменениями восприимчивости (сплошная кривая на рис. 2, а).

Однако, если после медленного охлаждения образец нагреть до температуры $\sim 300\text{K}$ и затем быстро охладить, характер кривой $\chi(T)$, описанный выше, полностью воспроизводится (рис. 2, б).

Скачки магнитной восприимчивости, возникающие при охлаждении, делятся, по-видимому, на группы (по 4 – 5 пиков в каждой).

В первой, высокотемпературной группе амплитуда пиков сначала нарастает и затем падает, оставаясь все время меньше -1 . При повторении циклов нагрева и охлаждения величина всех пиков в этой группе сначала возрастает (наиболее четко они видны на рис. 1, в области $\sim 170 + 130\text{K}$, при пятом цикле охлаждения), а затем уменьшается практически до нуля (на рис. 2, б, где представлена зависимость χ от T для 9-го цикла охлаждения, эта группа отсутствует). Во второй группе (в области $\sim 130 + 90\text{K}$ на рис. 1) амплитуда скачков χ значительно слабее зависит от номера цикла охлаждения. В третьей группе (область $\sim 90 + 45\text{K}$ на рис. 1) скачки при охлаждении образца происходят в обратную сторону (уменьшение диамагнетизма).

Скачки магнитной восприимчивости при охлаждении являются, по-видимому, характерной особенностью и наблюдались на всех образцах, переходивших в состояние с сильным диамагнетизмом. Величина χ колебалась у различных образцов от $\sim -0,01$ до $-(0,8 + 0,9)$. Температура перехода при нагреве менялась от образца к образцу; максимальное наблюдавшееся значение T_c составляет $\sim 165\text{K}$ (см. рис. 4, где приведены результаты измерения зависимости χ от T для образца CuCl , у которого величина $\chi \approx -0,1$).

Переходы образцов в состояние с "идеальным" диамагнетизмом сопровождались синхронным увеличением электропроводности. Однако величина возрастания σ сильно варьировалась у различных образцов. В отдельных случаях электропроводность возрастала одновременно с возрастанием χ на 4 + 6 порядков.

Необходимо подчеркнуть, что описанные эффекты крайне чувствительны к технологии выращивания кристаллов и их последующей термообработке и наблюдались только у образцов, способ получения которых был аналогичен примененному в [3].

Таким образом, у некоторых из исследованных образцов CuCl при указанных выше условиях происходит переход из состояния со слабым диамагнетизмом ($\chi \sim -5 \cdot 10^{-6}$) в состояние с $\chi \sim -1$, близкое к "идеальному" диамагнетизму (эффект Мейснера). Естественно считать, что выталкивание магнитного поля из образца и одновременное сильное увеличение его электропроводности являются следствием перехода кристаллов в сверхпроводящее состояние.

Наиболее вероятно, что в сверхпроводящее состояние переходят кристаллиты, образующие образец, а межкристаллитные границы с сильно нарушенной структурой остаются в диэлектрическом состоянии. Такое предположение объясняет, с одной стороны, несколько меньшее, чем $\chi = -1$, значение диамагнитной восприимчивости у исследованных образцов, а с другой стороны, сильное различие в величине изменения

электропроводности при эффекте Мейснера у различных образцов: величина изменения электропроводности при переходе кристаллитов в сверхпроводящее состояние определяется структурой образца между электродами, а также соотношением расстояния между ними и размеров кристаллитов.

Представляется очевидным, что возникновение эффекта Мейснера (и сверхпроводимости?) при таких высоких температурах не может быть объяснено в рамках традиционной модели фононного механизма, и для его объяснения требуется рассмотрение других механизмов (типа экситонного [1]), обеспечивающих возможность высокотемпературного спаривания носителей тока.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
21 декабря 1977 г.

Московский институт стали
и сплавов

Литература

- [1] "Проблема высокотемпературной сверхпроводимости" (под ред, В.Л.Гинзбурга и Д.А.Киржница), М., изд. Наука, 1977.
- [2] А.Р.Русаков. Phys. Stat. Sol. (b), 72, 503, 1975.
- [3] А.П.Русаков, С.Г.Григорян, А.В.Омельченко, А.Е.Кадышевич, ЖЭТФ, 72, 726, 1977.