

## Парамагнетизм в системах на основе монооксида меди

© 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. Клецев

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

(Поступила в Редакцию 21 июля 1997 г.)

В связи с проблемой ВТСП исследованы магнитная восприимчивость, электронный парамагнитный резонанс и рентгеновские эмиссионные  $OK_{\alpha}$ -спектры образцов систем на основе монооксида меди: CuO–Cu, CuO–Cu<sub>2</sub>O и CuO–MgO. Во всех системах после их термообработки обнаружен парамагнетизм, отсутствующий в отдельных компонентах систем до термообработки.  $OK_{\alpha}$ -спектры интерфейса структуры пленка Cu–монокристалл CuO свидетельствуют о наличии в приконтактном к Cu слое CuO кроме ионов Cu<sup>2+</sup> также ионов Cu<sup>1+</sup>. Обсуждены возможные причины появления парамагнетизма в системах. Предполагается, что парамагнитный слой в антиферромагнитном монооксиде меди в контакте с другой меднооксидной фазой или медью может быть причиной обнаруженной ранее примесной метастабильной сверхпроводящей фазы с высокой критической температурой.

В работе [1] было показано, что в частично восстановленных образцах монооксида меди образуются области (зародыши, фрагменты) локализованной сверхпроводящей фазы с критической температурой до 200–300 К. К сожалению, малое содержание этой фазы, равное 2–3% по объему, не позволяет идентифицировать ее рентгенографически. Однако информация об этой фазе может быть получена из исследований ее свойств. С этой целью были приготовлены несколько гетерофазных систем на основе монооксида меди, имитирующих частично восстановленные образцы CuO, т.е. состоящие из CuO, Cu и Cu<sub>2</sub>O, и система CuO–MgO и исследованы их магнитные свойства, электронный парамагнитный резонанс и  $OK_{\alpha}$ -рентгеновские спектры, позволяющие определять валентные состояния ионов меди. Образцы подвергались рентгеноструктурному и рентгенофазовому анализам.

### 1. Образцы и методики измерений

Было приготовлено несколько серий образцов на основе CuO (CuO–Cu, CuO–Cu<sub>2</sub>O и CuO–MgO) из реактивов марки ОСЧ.

Образцы системы CuO–Cu были приготовлены из смеси порошков CuO–Cu путем их перемешивания, прессования и отжига на воздухе при 600–650°C в течение 1–3 min. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы содержат в основном исходные фазы CuO и Cu, однако с небольшой примесью Cu<sub>2</sub>O (3%), образовавшейся из-за частичного окисления меди при нагреве смеси на воздухе. Образцы для исследований  $OK_{\alpha}$ -рентгеновских спектров представляли собой гетероструктуру CuO–Cu, состоящую из монокристалла CuO с пленкой меди на плоскости (110). Эта гетероструктура была идентичной той, на которой в работе [1] был обнаружен эффект экранирования при  $T = 300$  К.

Образцы системы CuO–Cu<sub>2</sub>O–Cu были приготовлены методом взрывного распыления медной проволоки

при пропускании через нее мощного импульса тока в атмосфере воздуха. Образцы представляли собой смесь фаз CuO–Cu<sub>2</sub>O в равных количествах с примесью 3–5 mol.% Cu в виде мелкодисперсных порошков.

Образцы системы CuO–Cu<sub>2</sub>O были приготовлены гидротермальным методом при 160–170°C в течение 5 h из суспензий Cu(OH)<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>O в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Образцы системы CuO–MgO были приготовлены путем отжига спрессованной смеси порошков CuO и MgO в атмосфере воздуха при 300°C в течение 40 h, т.е. в условиях, при которых твердые растворы Mg<sub>(1-x)</sub>Cu<sub>x</sub>O не образуются. В этих условиях образцы представляли собой смесь частиц MgO, покрытых тонким слоем CuO. По существу, это была имитация тонкопленочного состояния CuO на подложках MgO. Рентгенофазовый анализ четко показал только две фазы: CuO и MgO.

Для выяснения роли свободной поверхности (по сравнению с объемом) в магнетизме CuO из моно- и поликристаллов CuO были приготовлены мелкокристаллические порошки (со средним размером частиц 10 μm). При этом площадь поверхности в случае порошка возрастала на несколько порядков величины по сравнению с объемным образцом.

Таким образом, образцы представляли собой гетерофазные системы из фаз CuO с Cu, Cu<sub>2</sub>O или MgO. Поскольку CuO является антиферромагнетиком, а Cu, Cu<sub>2</sub>O и MgO — диамагнетиками, образцы этих систем до термообработки не показывали сигнала ЭПР и не имели парамагнитной температурной зависимости магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  (типа  $C/T$ ). В этом случае  $\chi(T)$  определялась аддитивной суммой  $\chi$  CuO и диамагнитных компонент. После термообработки магнитные свойства образцов существенно изменялись.

Магнитная восприимчивость измерялась в области температур 70–500 К на магнитных весах Фарадея с чувствительностью  $5 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/g при  $H = 15$  kOe. Электронный парамагнитный резонанс исследовался на ЭПР-спектрометре ERS-231 в X-диапазоне. Исследование рентгеновских эмиссионных  $OK_{\alpha}$ -спектров интер-

фейса Cu–CuO проводилось на электронном микронзондовом анализаторе JСХА-733 при 5 kV и 100 nA с аппаратурным уширением 0.5 eV.

## 2. Результаты

1) Система CuO–Cu. На рис. 1 изображена типичная температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi(T)$  для образца состава 0.79CuO – 0.21Cu на моль. Видно, что зависимость  $\chi = C/T$ , т.е. имеет парамагнитный характер с отрицательным температурным коэффициентом, противоположным тому, который был бы, если бы  $\chi(T)$  определялась только восприимчивостью CuO (см. [2]). Видно также, что на фоне общей парамагнитной зависимости  $\chi(T)$  имеется аномалия "диамагнитного" характера, т.е. уменьшающая парамагнитную  $\chi(T)$ , ниже 240 К (см. [1]).

2) Система CuO–Cu<sub>2</sub>O. На рис. 2 приведены зависимости  $\chi(T)$  для двух образцов системы  $x\text{CuO} + (1-x)\text{Cu}_2\text{O}$ , где  $x = 0.4$  и  $0.5$ . Эти зависимости  $\chi(T)$  имеют преимущественно парамагнитный характер

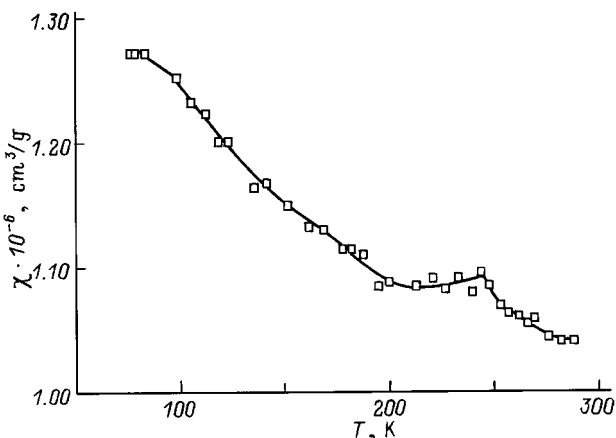


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца 0.79CuO + 0.21Cu.

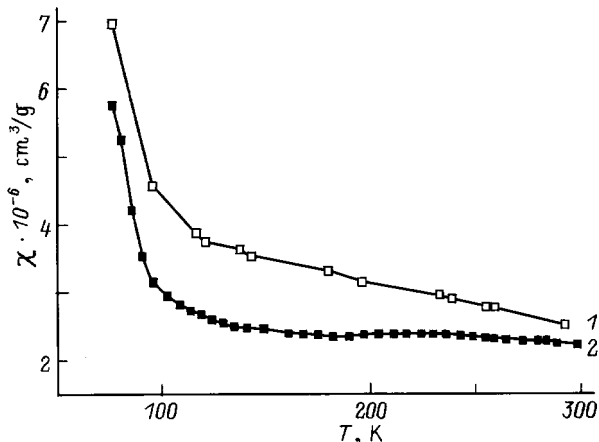


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов 0.4CuO + 0.6Cu<sub>2</sub>O (1) и 0.5CuO + 0.5Cu<sub>2</sub>O (2).

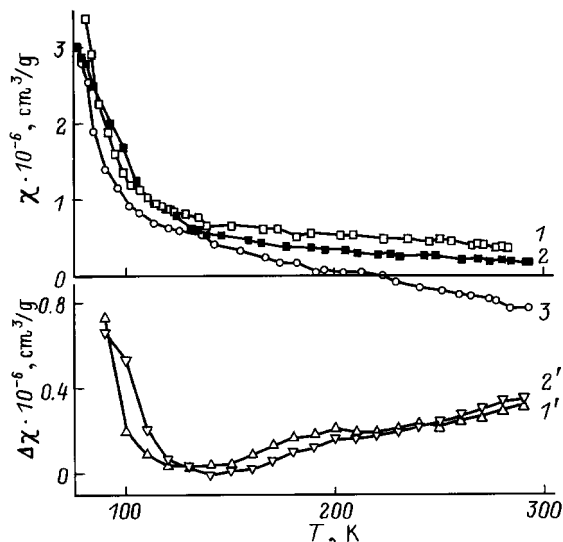


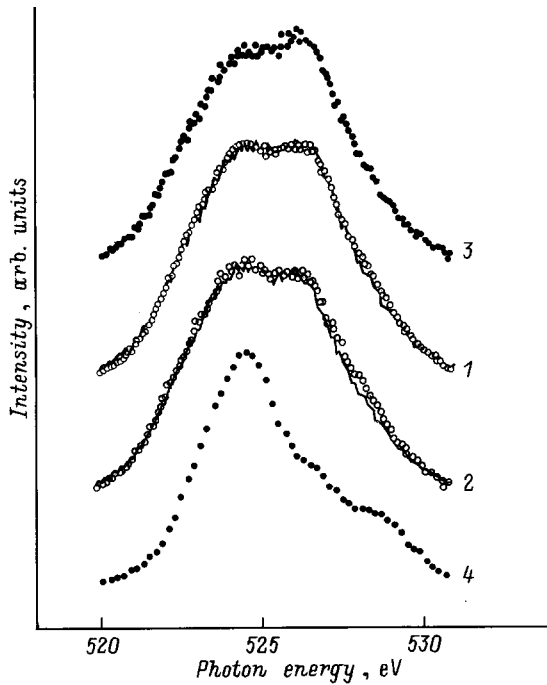
Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов 0.2CuO + 0.8MgO (1), 0.1CuO + 0.9MgO (2), MgO (3) и разности  $\Delta\chi = \chi_s - \chi_{\text{CuO}} - \chi_{\text{MgO}}$  для образца 1 (1') и для образца 2 (2').

типа  $\chi = C/T$ , причем парамагнитный вклад возрастает при увеличении доли Cu<sub>2</sub>O в образце. При увеличении доли CuO  $\chi(T)$  приобретает противоположную, характерную для CuO, зависимость с положительным температурным коэффициентом.

3) Система CuO–MgO. На рис. 3 изображена зависимость  $\chi(T)$  для образцов  $x\text{CuO} + (1-x)\text{MgO}$ , где  $x = 0.1$  и  $0.2$ . Поскольку в MgO обычно имеется неконтролируемая парамагнитная примесь, на рис. 3 приведены также зависимость  $\chi(T)$  для MgO и разность  $\Delta\chi = \chi_s - \chi_{\text{CuO}} - \chi_{\text{MgO}}$  ( $\chi_s$  — магнитная восприимчивость образца), чтобы исключить из результата примесный парамагнетизм MgO. Видно, что  $\Delta\chi(T)$  имеет такой же характер, что и для системы CuO–Cu<sub>2</sub>O с повышенной долей CuO.

Сравнительные измерения  $\chi(T)$  для объемных и мелкопорошковых образцов CuO показали одинаковый результат в пределах погрешности измерений. Это свидетельствует о малой роли свободной поверхности CuO в формировании магнитных свойств монооксида меди.

Измерения ЭПР показали, что для исходных смесей систем (до термообработки) сигнал ЭПР отсутствует. После термообработки образцы всех систем, показывающие парамагнитную  $\chi(T)$ , имели хорошо измеряемый сигнал ЭПР. Типичные значения ширины линии ЭПР находились в пределах 100–1100 Oe при g-факторе, равном 2.00–2.20. Например, для системы CuO–MgO образец 0.05CuO + 0.95MgO при 293 К имел  $\Delta H = 258 \pm 5$  Oe и  $g = 2.182 \pm 0.005$ , образец 0.10CuO + 0.90MgO —  $\Delta H = 420 \pm 10$  Oe и  $g = 2.164 \pm 0.005$ , образец 0.20CuO + 0.80MgO —  $\Delta H = 570 \pm 20$  Oe и  $g = 2.14 \pm 0.01$ . Подобные значения  $\Delta H$  и g-фактора получены и для других систем.



**Рис. 4.** Рентгеновские эмиссионные  $OK_{\alpha}$ -спектры интерфейса Cu–CuO (1, 2), CuO (3) и Cu<sub>2</sub>O (4). Сплошными линиями показаны подгоночные спектры интерфейса Cu–CuO, полученные сложением в соответствующих соотношениях спектров CuO и Cu<sub>2</sub>O (1 — 0.95CuO + 0.05Cu<sub>2</sub>O, 2 — 0.79CuO + 0.21Cu<sub>2</sub>O).

Результат исследования рентгеновских эмиссионных  $OK_{\alpha}$ -спектров интерфейса Cu–CuO показан на рис. 4. На графике для сравнения приведены также спектры для CuO и Cu<sub>2</sub>O. Для интерфейса Cu–CuO видно, что в приконтактной к Cu области CuO имеются не только ионы Cu<sup>2+</sup>, но и ионы Cu<sup>1+</sup>.

### 3. Обсуждение результатов

Из результата исследований магнитной восприимчивости и ЭПР гетерофазных систем, состоящих из антиферромагнитного CuO и диамагнитных Cu, Cu<sub>2</sub>O или MgO, можно видеть, что после термообработки во всех системах появляется парамагнитная фаза наряду с антиферромагнитной фазой CuO. Имеющиеся в образцах фазы Cu, Cu<sub>2</sub>O или MgO практически не влияют на магнетизм систем из-за малости величин и слабой температурной зависимости их диамагнитных восприимчивостей.

В системе CuO–Cu на фоне парамагнитной по характеру зависимости  $\chi(T)$  имеется "диамагнитная" аномалия за счет появления в образце примеси локализованной сверхпроводящей фазы (фрагмента) с критической температурой 240 К (см. [1]). Выше 240 К  $\chi(T)$  имеет чисто парамагнитный характер. Из зависимости  $\chi(T)$  для этой температурной области с учетом фазового состава образца (при концентрации парамагнитной фазы 2% (см. [1])) была ориентировочно оценена экстраполи-

рованная температура Кюри, оказавшаяся близкой к 0 К, при эффективном магнитном моменте 1.73  $\mu_B$  для спина  $S = 1/2$  иона Cu<sup>2+</sup>.

Подобная картина появления парамагнетизма имеет место и для систем CuO–Cu<sub>2</sub>O и CuO–MgO. Для системы CuO–MgO парамагнетизм может быть связан либо с тонкими пленками CuO на зернах MgO, либо, как и в других системах, с интерфейсами CuO–MgO.

Обнаружение парамагнетизма по температурной зависимости магнитной восприимчивости подтверждается появлением четких сигналов ЭПР в этих системах. Наблюдаемая зависимость ширины линии ЭПР от состава системы CuO–Cu<sub>2</sub>O может быть объяснена эффектом обменного сужения ширины линии парамагнитного резонанса. Значения  $\Delta H$  и  $g$ -фактора для этой системы близки к тем, которые наблюдались для частично восстановленных образцов CuO [3].

Таким образом, в системах на основе монооксида меди обнаружен парамагнетизм, отсутствующий до их термообработки. Имея в виду малую роль свободной поверхности в магнетизме CuO, можно предположить, что физической причиной образования парамагнетизма в CuO является дефектность поверхностного слоя фазы CuO, усиленная контактом с другой (диамагнитной) фазой. При этом дефектность приводит к разрушению антиферромагнитных обменных связей в приконтактном слое CuO и переходу части ионов Cu<sup>2+</sup> в свободное магнитно-разупорядоченное (парамагнитное) состояние. При этом возможность антиферромагнитного упорядочения этой фазы при низких температурах не исключается. Наличие такого магнитно-разупорядоченного состояния в низкотемпературном купратном соединении является, как известно, одним из условий для реализации ВТСП. Другим необходимым условием для ВТСП является металлическая проводимость. В исследованных системах на основе монооксида меди и в частично восстановленных образцах CuO такой металлической проводимостью могут обладать метастабильные оксиды Cu<sub>4</sub>O, Cu<sub>8</sub>O (см. [4,5]) или пленки меди. Можно предположить, что в системах CuO–Cu, т. е. в поликристаллической смеси фаз CuO–Cu и в гетероструктуре монокристалл CuO–пленка Cu, как и в частично восстановленных образцах CuO, образуются множественные интерфейсы (контакты) приконтактный парамагнитный слой монооксида меди — медь. Это интерфейсы CuO–Cu и могут быть причиной обнаруженного ранее в [1] ряда магнитных и электрических аномалий, объясненных примесью сверхпроводящей фазы с высокой критической температурой. Пока трудно сказать что-либо определенное о структуре такого интерфейса, однако некоторые предположения могут быть сделаны. Так, из результата по  $OK_{\alpha}$ -спектрам интерфейса CuO–Cu следует, что в интерфейсе CuO–Cu помимо ионов Cu<sup>2+</sup> имеются ионы Cu<sup>1+</sup>. Это позволяет предположить, что интерфейс может содержать оксид CuO со структурой NaCl либо оксид Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, благоприятные для реализации сверхпроводимости (см. [1]). Не исключена также возможность образования в интерфейсном слое зародышей

полярных ян-теллеровских центров или реализации эффекта разделения фаз (см. [1]). Обе эти возможности также могут быть причиной образования примесной сверхпроводящей фазы в интерфейсе CuO–Cu.

Можно добавить, что предположение о парамагнетизме, локализованном в интерфейсе CuO–MgO (и других интерфейсах на основе CuO), согласуется с результатами работы [6] по многослойным пленкам CuO–MgO. В этой работе показано, что парамагнетизм в указанных пленках локализован в интерфейсном слое CuO–MgO. По мере уменьшения толщины пленки CuO, т.е. при увеличении роли интерфейса и уменьшении роли объема, температура Нееля пленок понижения и в целом пленки показывают парамагнитную температурную зависимость магнитной восприимчивости.

Таким образом, можно предположить, что в гетерофазных системах на основе монооксида меди после их термообработки возникает парамагнетизм, локализованный в межфазных границах. Наличие в системах помимо монооксида меди других меднооксидных фаз с металлической проводимостью или меди в контакте в парамагнитном слое монооксида меди может быть причиной обнаруженной ранее примесной метастабильной сверхпроводящей фазы с высокой критической температурой [1].

Работа выполнена в рамках Федеральной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 95-210).

## Список литературы

- [1] 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. Пилюгин. ФТТ **38**, 11, 3277 (1996).
- [2] Т.И. Arbuzova, А.А. Samokhvalov, I.B. Smolyak, B.V. Karpenko, N.M. Chebotaev, S.V. Naumov. J. Magn. Mater. **95**, 168 (1991).
- [3] Н.А. Виглин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. ФТТ **38**, 4, 1277 (1996).
- [4] R. Guan, H. Hoshimoto, T. Yoshida. Acta Cryst. **B40**, 6, 109 (1984).
- [5] R. Guan, H. Hoshimoto, K.H. Kuo. Acta Cryst. **B40**, 6, 560 (1984).
- [6] M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Fujii. J. Appl. Phys. **77**, 3, 1189 (1995).