

Электросопротивление и магнитные свойства керамик двойного допирования



А.В. Ткач, **А.И. Пономарев**, Т.Б. Чарикова, А.О. Ташлыков

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: ildan@imp.uran.ru

В.Л. Кожевников

Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620219, Россия

Статья поступила в редакцию 7 сентября 2006 г.

Выполнены резистивные и магнитные измерения $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ керамик с $x = 0,02; 0,04; 0,06$ и $0,08$. Установлено, что при этих концентрациях температуры начала и завершения сверхпроводящего перехода слабо зависят от концентрации x . Резистивные свойства демонстрируют сочетание металлической проводимости (или сверхпроводимости) по гранулам с прыжковым межгранульным транспортом. При низких температурах сверхпроводимость, по-видимому, сосуществует с двумя различными магнитными фазами.

Виконано резистивні й магнітні виміри $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ керамік з $x = 0,02; 0,04; 0,06$ і $0,08$. Установлено, що при цих концентраціях температури початку й завершення надпровідного переходу слабо залежать від концентрації x . Резистивні властивості демонструють сполучення металевої провідності (або надпровідності) по гранулах із стрічковим міжгранульним транспортом. При низьких температурах надпровідність, можливо, співіснує із двома різними магнітними фазами.

PACS: **74.72.-h** Высокотемпературные сверхпроводящие соединения;
72.80.Tm Композитные материалы;
75.40.Cx Статические свойства (параметр порядка, статическая восприимчивость, теплоемкости, критические индексы и т.д.);
75.30.Nx Взаимодействие магнитных примесей.

Ключевые слова: резистивные и магнитные свойства керамик, сверхпроводящий переход.

Введение

Несмотря на долгую историю изучения сверхпроводимости в купратных перовскитных системах, до сих пор не вполне поняты многие важные аспекты сверхпроводящего состояния в них. В частности, не ясен механизм сверхпроводимости в ВТСП материалах [1].

Один из перспективных вариантов экспериментального подхода к проблеме сверхпроводимости в ВТСП — исследование эффектов разупорядочения. Поскольку проводимость в купратных системах носит ярко выраженный планарный характер (подвижные носители заряда «привязаны» к плоскостям

CuO_2), вопрос о локализации дефекта оказывается принципиально важным. Наиболее эффективным представляется введение точечных дефектов непосредственно в проводящую плоскость.

В качестве такого дефекта может выступать примесь, замещающая ионы меди. Исследование эффектов замещения в традиционной ВТСП системе $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{1-y}\text{O}_4$ (LSCO) первоначально выполнялось с использованием Zn в качестве примеси. Было обнаружено полное подавление сверхпроводимости уже при небольших концентрациях цинка в проводящей плоскости: так, в работе [2] показано, что для этого достаточно выполнить замещение ме-

ди всего на 2%. Такое поведение кардинально отличается ВТСП от традиционных сверхпроводников, поэтому рассматривается как важное свидетельство в пользу нефононных механизмов сверхпроводимости в купратных системах [1]. К настоящему времени выявлена и существенная роль антиферромагнитных спиновых флуктуаций и магнитных взаимодействий в слоях CuO_2 [3]. В силу этого важным представляется изучение воздействия магнитных примесей замещения. Ранее было установлено, что магнитные примеси (Ni, Co, Fe) подавляют сверхпроводимость ВТСП приблизительно так же, как и немагнитные [3,4].

В рамках этого подхода начато изучение системы на базе LSCO с добавкой Mn (LSCMO). При таком (неизовалентном) замещении может возникнуть еще и дополнительный (побочный) эффект — изменение концентрации носителей заряда, который может существенно повлиять на электрофизические характеристики материала (и на параметры сверхпроводящего состояния, в частности). Исключение дополнительного эффекта достигается коррекцией содержания Sr, который обычно и обеспечивает необходимую (оптимальную) концентрацию носителей в проводящих плоскостях. Таким образом, формируются составы двойного допирования [5], позволяющие сочетать замещения в проводящей плоскости с требуемой концентрацией носителей заряда.

В работе [6] были синтезированы и исследованы керамические образцы двойного допирования $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ с содержанием марганца $0 \leq x \leq 0,2$. Вопреки всем ожиданиям, результаты работы [6] продемонстрировали очень слабую зависимость температуры сверхпроводящего превращения от содержания Mn при $0,02 \leq x \leq 0,08$. Кроме того, авторы [6] привели свидетельства в пользу возможного сосуществования сверхпроводимости и магнитоупорядоченных микрорегионов в плоскостях CuO_2 исследуемой системы.

Настоящая работа ставила своей задачей независимую проверку парадоксальных результатов, полученных авторами работы [6], и дальнейшее исследование резистивных и магнитных характеристик в системе $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

Синтез и аттестация

Твердые растворы керамик двойного допирования $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ с содержанием марганца $x = 0,02; 0,04; 0,06$ и $0,08$ синтезированы твердофазным методом на воздухе с использованием в качестве исходных реактивов карбоната стронция, оксидов меди, марганца и лантана.

Синтез проведен в интервале температур 900–1100 К в течение 75 часов.

Методом рентгеновской дифрактографии установлено образование фазы со структурой K_2NiF_4 (тетрагональная сингония). Параметры элементарной ячейки и оценка плотности (в единицах рентгеновской плотности d_x) для полученных составов приведены в табл. 1. Хотя точность определения плотности невелика ($\approx 3,5\%$), очевидно, что все образцы — сравнительно рыхлые: плотность меньше рентгеновской в 1,5–2 раза. При этом несколько более плотными оказались образцы с меньшим содержанием марганца.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и относительная плотность керамик $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

x , %	a , Å	c , Å	d/d_x
0,02	3,777(9)	13,197(0)	0,64
0,04	3,778(0)	13,195(4)	0,67
0,06	3,779(0)	13,194(5)	0,55
0,08	3,779(6)	13,193(8)	0,49

Основные экспериментальные результаты

Удельное электросопротивление

Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ измерены при температурах до 300 К четырехконтактным методом на образцах, имеющих форму параллелепипеда с характерными размерами порядка $2,5 \times 1,5 \times 1$ мм. Зависимости $\rho(T)$ для всех исследованных составов приведены на рис. 1. Полученные температурные зависимости представляются неожиданными. Основные их особенности можно описать следующим образом.

— Ни для одного из образцов не фиксируется падение удельного электросопротивления к нулю (типичная температура сверхпроводящего превращения T_c керамик LSCO составляет, как правило, 37–37,5 К для составов оптимального допирования [7–10]).

— Более того, при понижении температуры наблюдается значительный *рост* электросопротивления в области $T \approx 20$ К, где, как ожидается, должно реализоваться сверхпроводящее состояние.

— Значения удельного электросопротивления отличаются для разных составов на порядки, а графики $\rho(T)$ различаются качественно.

— В области относительно высоких температур (100–150 К) происходит изменение знака производной $d\rho/dT$.

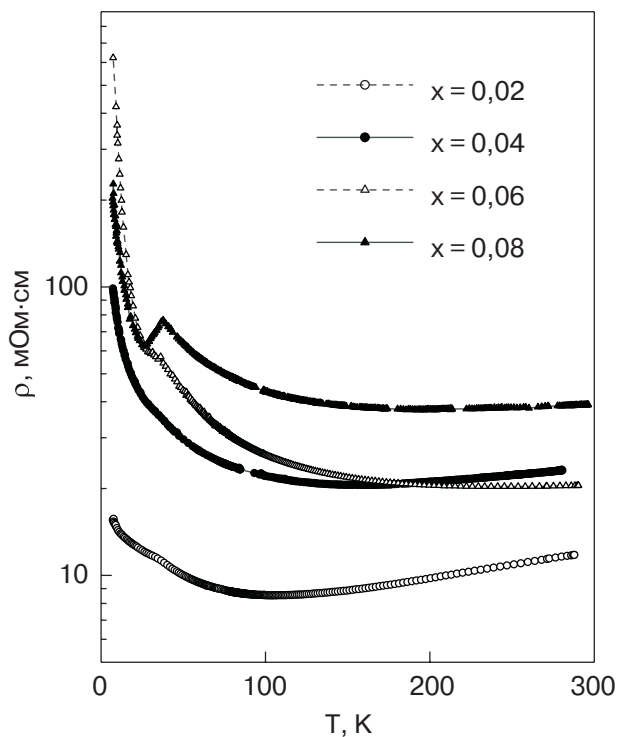


Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления керамики $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ от температуры.

— При дальнейшем увеличении T наблюдается типичное для ВТСП близкое к линейному (по температуре) нарастание $\rho(T)$.

Кроме того, полученные результаты (рис. 1), как кажется, вступают в противоречие с данными работы [6], в которой для тех же x (0,02; 0,04; 0,06 и 0,08) представлены типичные для сверхпроводников зависимости $\rho(T)$: нулевое сопротивление при низких температурах и близкое к линейному возрастание ρ в области температур выше 37 К.

Интерпретация наших резистивных данных базируется на следующих фактах: в области $T \approx 37$ К имеются особенности температурных зависимостей ρ , по крайней мере, для некоторых исследованных составов. Так, для $x = 0,08$ при охлаждении ниже 37 К наблюдается участок резкого снижения удельного электросопротивления. Налицо признаки «стремления» системы к установлению сверхпроводимости, причем именно в той температурной области, где и ожидалось. Об этом же свидетельствует и появление диамагнитного вклада в магнитную восприимчивость. Вместе с тем очевидно наличие значительного диэлектрического вклада в электросопротивление, а при сравнительно высоких температурах достаточно отчетливо проявляется уже металлический тип поведения.

При анализе полученных зависимостей мы исходим из гранулярной (керамической) пространственной организации исследуемых материалов. Объем

образца представляет собой гранулы либо комплексы гальванически связанных гранул, которые разделены порами либо непроводящими прослойками. Прохождение тока в пространстве между металлическими областями возможно лишь на участках наибольшего сближения гранулярных комплексов и реализуется за счет прыжков (и/или туннелирования) носителей. Очевидно, что в исследуемых нами образцах нет протекания по металлическим областям. Всякая линия тока в образце представляет собой последовательно включенные металлические участки и точечные зоны прыжковой проводимости. Поэтому предполагается, что полученное в эксперименте удельное электросопротивление может быть представлено в виде суммы:

$$\rho(T) = \rho_m^{\text{eff}} + \rho_h, \quad (1)$$

где слагаемое ρ_m^{eff} — эффективный вклад проводящих областей в общее электросопротивление, а ρ_h учитывает эффект межгранулярной прыжковой проводимости. Очевидно, первый вклад прямо пропорционален удельному сопротивлению ρ_m однородного (сплошного) металлического материала:

$$\rho_m^{\text{eff}} \propto \rho_m,$$

поэтому содержит информацию о резистивных свойствах исследуемого вещества. В соответствии с изложенным выше, мы моделируем температурную зависимость «металлической» части общего сопротивления линейным законом

$$\rho_m^{\text{eff}}(T) = \rho_0 + \alpha T, \quad (2)$$

в котором ρ_0 имеет смысл (эффективного) остаточного удельного электросопротивления. Второй вклад в (1) берется в обычном для прыжкового переноса виде (см., например, [11]):

$$\rho_h \sim \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\nu}. \quad (3)$$

В итоге исходное соотношение (1) с учетом (2) и (3) дает модель для анализа $\rho(T)$:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T + A \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\nu}. \quad (4)$$

Показатель степени ν рассматривается как подгруппочный параметр и определяется из экспериментальных данных. При этом дополнительно накладывается ограничение: ν должно быть одинаковым для всех образцов.

Поскольку физика носителей тока существенно различается в сверхпроводящем и нормальном со-

стояниях, очевидно, что сопоставление экспериментальных кривых рис. 1 с моделью (4) следует выполнять отдельно для двух температурных интервалов: в области низких температур, когда окончательно установилось сверхпроводящее состояние в металлических гранулах, и при температурах выше T_c , где образование пар уже исключено. Практически для оценки параметров модели использованы две температурные области: $T \leq 17$ К и $T \geq 40$ К. Первый температурный интервал в дальнейшем именуется областью сверхпроводимости, а второй — областью нормальной проводимости. Результаты действительно показывают, что вклады в $\rho(T)$ от металлических областей и зон прыжкового переноса количественно и качественно различаются для двух выбранных температурных интервалов.

Температурная область сверхпроводимости

При низких температурах отсутствует металлическое сопротивление:

$$\rho_0 \equiv 0; \quad \alpha \equiv 0$$

и модельное соотношение для ρ приобретает особенно простой вид:

$$\rho(T) = A \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\nu}. \quad (5)$$

Установлено, что формула (5) хорошо описывает экспериментальные данные при значении показателя $\nu \approx 0,4$. Рисунок 2 демонстрирует степень выполнения соотношения (5) с $\nu = 0,4$, а также позволяет определить численные значения модельных параметров для всех исследованных образцов.

Экспериментальные работы по прыжковой проводимости в гранулированных или родственных им материалах дают достаточно широкий интервал значений ν ($0,2 \leq \nu \leq 1,0$) [12–17]. В ряде случаев экспериментально зафиксированы ν , не предсказанные в

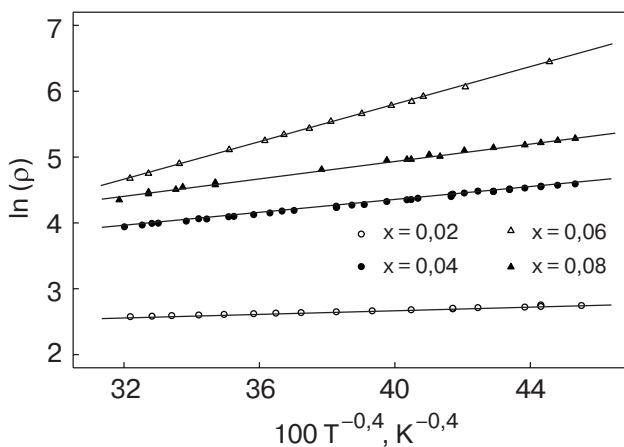


Рис. 2. Удельное электросопротивление для температур $T \leq 17$ К.

теориях проводимости гранулированных или аморфных систем и никогда прежде не возникавшие в теории прыжкового переноса вообще. По всей видимости, это обстоятельство указывает на неполноту теоретического описания прыжковой проводимости в гранулярных материалах. Отметим, в частности, что большинство теорий рассматривает трехмерную гранулярную среду как систему шарообразных объектов, что вряд ли соответствует действительности в ряде практически интересных случаев. Оцененное в настоящей работе $\nu \approx 0,4$ близко к наиболее часто приводимому в литературе показателю 0,5 (см., например, обзор [18]). Таким образом, в области существования сверхпроводимости для всех образцов справедлив температурный закон зависимости $\rho(T)$, типичный для гранулярных систем.

Область нормальной проводимости

Для температурной области $T \geq 40$ К (включаящей и участки со сменой знака $d\rho / dT$) сначала выполняли последовательный перебор фиксированных значений ν в ряду: $\nu = 0,7; 0,5; 0,2$ и $0,1$. Для всех образцов при $\nu = 0,1$ заметно улучшается качество моделирования экспериментальных данных. Однако компьютерная процедура автоматизированной подгонки по формуле (4) с возможностью выбора оптимального ν неизменно приводит к гораздо меньшим значениям указанного параметра — на уровне 0,02–0,03.

Что означает появление малых значений ν ? В уравнении (4) для случая $\nu \ll 1$ получаем

$$(T)^{-\nu} \approx 1 - \nu \ln(T) \Rightarrow \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\nu} \sim T^{-\nu T_0^{\nu}} = T^{-\mu}.$$

То есть в области нормальной проводимости для прыжкового вклада ρ_h в общее сопротивление справедлив степенной закон и модельное соотношение (4) преобразуется к виду:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha T + AT^{-\mu}. \quad (6)$$

Для всех исследованных образцов подгонка экспериментальных данных в соответствии с формулой (6) действительно оказывается весьма успешной, что позволяет определить модельные параметры. Модель (6) адекватно воспроизводит все особенности кривых $\rho(T)$ в области нормальной проводимости, в том числе и переход от убывающего участка температурной зависимости к возрастающему (область смены знака производной $d\rho / dT$).

Качество моделирования демонстрирует рис. 3, построенный следующим образом. Определив подгонкой модельные параметры ρ_0 и α для исследуемого образца, из экспериментальных значений $\rho(T)$

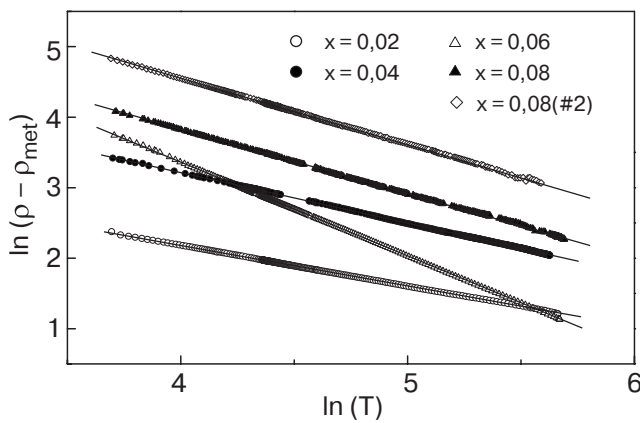


Рис. 3. Степенная температурная зависимость вклада ρ_h в электросопротивление для области температур $T \geq 40$ К.

вычитаем в каждой точке «металлический вклад» $\rho_{\text{met}} = \rho_0 + \alpha T$. Температурная зависимость разности должна спрямляться в двойном логарифмическом масштабе, что действительно имеет место.

При описании прыжкового транспорта степенная температурная зависимость возникает в критическом режиме [19], когда система близка к переходу диэлектрик — металл, а длина локализации носителей описывается соотношением подобия: $L_c \approx |n - n_c|^{-1}$. Под n_c следует понимать предельное значение параметра структуры материала n , при котором он может рассматриваться как проводник даже при нулевой температуре; то есть n_c соответствует порогу протекания. Для этих условий в [19,20] показано, что $\rho_h \propto T^{-\mu}$, причем численное значение параметра μ лежит, как полагают авторы [19,20], в интервале $1/3 \leq \mu \leq 1$. Наблюдавшиеся в экспериментах значения показателя степени μ перекрывают интервал от 0,117 (гранулярные пленки Al—Ge [13]) до 0,96 (аморфный SnO₂ [21]).

На $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ керамиках нами получены значения показателя μ от 0,64 (в образце с наименьшим содержанием Mn $x = 0,02$) до $\mu = 1,3$ (для образца с $x = 0,06$).

Трудно представить, чтобы несколько разных образцов попали одновременно в область критических концентраций и при этом демонстрировали разные значения индекса μ . Более вероятным представляется следующая интерпретация. В области критических концентраций при достаточно высоких температурах реализуется режим с универсальным критическим индексом электросопротивления. Если же система далека от металлического состояния, то наблюдается экспоненциальная зависимость ρ_h вида (3). По всей видимости, должен существовать достаточно широкий спектр переходных состояний системы, в пределах которого реализуется постепен-

ный плавный переход от «сильных» экспоненциальных температурных зависимостей к более «слабым» степенным. По мере приближения к критической области показатель степени μ будет стремиться к универсальному критическому значению.

Мы полагаем, что в критическом состоянии (или максимально близком к нему) оказывается образец с $x = 0,02$, а значение критического индекса в удельном электросопротивлении $\mu^{\text{cr}} \leq 0,64$. Таким образом, в указанном образце эффективное межгранульное сопротивление наиболее близко к металлическому. Об этом свидетельствует также и сравнительно малые величины как вклада ρ_h , так и удельного электросопротивления в целом: $\rho \approx 0,9 \cdot 10^{-2}$ Ом · см в минимуме.

Область промежуточных температур

На каком-то температурном участке из интервала $17 \text{ К} \leq T \leq 40 \text{ К}$ в гранулах происходит постепенное разрушение куперовских пар и переход к нормальной проводимости. Этот процесс отражается как на электросопротивлении самих гранул, так и на межгранульном туннелировании носителей, и постепенно происходит переход от температурной зависимости (5) к закону (6). При этом для каждого образца уже определены все параметры обеих модельных зависимостей. Это позволяет получить температурные характеристики сверхпроводящего превращения в изучаемых системах.

Идея процедуры иллюстрируется с помощью рис. 4 на примере образца с $x = 0,06$. Помимо экспериментальных точек, на рисунке показаны две моделирующие кривые: \mathcal{M}_{sc} воспроизводит данные эксперимента для области низких температур и построена по формуле (5), а \mathcal{M}_n — модельная кривая, построенная в соответствии с (6). Температуру на-

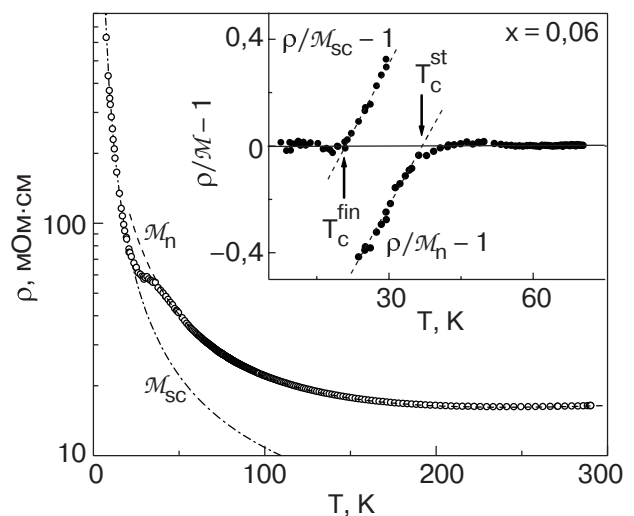


Рис. 4. К определению температур начала T_c^{st} и завершения T_c^{fin} сверхпроводящего перехода.

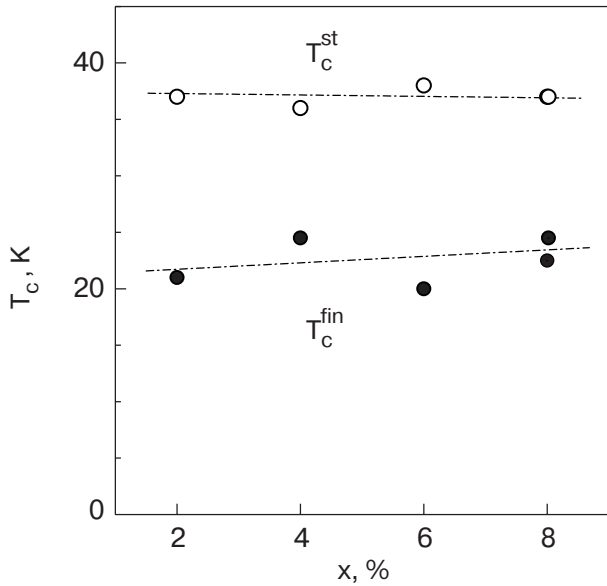


Рис. 5. Концентрационная зависимость температур начала и завершения сверхпроводящего перехода в системе $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ по резистивным данным.

чала превращения T_c^{st} фиксируем как точку, в которой начинается систематическое отклонение экспериментальных данных от зависимости \mathcal{M}_n . Аналогично определяется точка завершения сверхпроводящего перехода T_c^{fin} : по отклонению экспериментальных данных $\rho(T)$ от модели \mathcal{M}_{sc} . На вставке показано, что для этих целей целесообразно использовать нормированные разности $(\rho(T) - \mathcal{M})/\mathcal{M}$.

Таким способом удается определить точки начала и завершения перехода в сверхпроводящее состояние для всех исследованных образцов. Результат показан на рис. 5.

Отметим, что полученные температуры начала перехода ($T_c^{st} \simeq 37$ К) совпадают с характерной T_c для керамик LSCO с оптимальным допированием. Хорошо видно, что в исследуемой системе $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ в области концентраций марганца $0,02 \leq x \leq 0,08$ обе температурные характеристики перехода зависят от x очень слабо. Таким образом, получено независимое подтверждение одного из главных выводов работы [6]. К этому вопросу мы вернемся при анализе результатов магнитных измерений, а здесь обратим внимание на то, что видимое рассогласование с резистивными данными, полученными в [6], полностью устраняется. Необычный ход зависимостей $\rho(T)$ обусловлен сравнительно «рыхлой» гранулярной структурой исследуемых нами образцов, в то время как в работе [6] использованы, по всей видимости, более компактные материалы.

Намагниченность

Температурные зависимости намагниченности образцов $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ измерены на установке Quantum Design MPMS XL5. Во всех случаях величина напряженности магнитного поля H была постоянна и составляла 100 Э. Измерения выполнены в интервале температур от гелиевых до комнатных.

Результаты измерений представлены на рис. 6. Эти зависимости имеют следующие характерные черты.

- Появление диамагнитного вклада в намагниченность в области ожидаемых температур сверхпроводящего перехода.

- При температурах выше T_c наблюдается медленно спадающая температурная зависимость намагниченности, внешне напоминающая парамагнитную. Можно допустить наличие в системе парамагнитных центров.

- На образцах с увеличенным содержанием марганца ($x = 0,06$ и $x = 0,08$) при $T \geq 150$ К возникает перегиб: вогнутая кривая постепенно переходит в выпуклую. Такое поведение трудно объяснить в рамках модели парамагнитного материала.

- При температурах ниже 10 К на кривых $M(T)$ проявляются особенности в виде малых острых пиков.

В завершение краткой качественной характеристики данных магнитометрии отметим следующее важное обстоятельство. Указанные особенности зависимостей $M(T)$ (кроме, естественно, диамагнитного отклика) обусловлены именно введением марганца, так как «чистый» LSCO оптимального допирования слабопарамагнитен [22] и имеет мак-

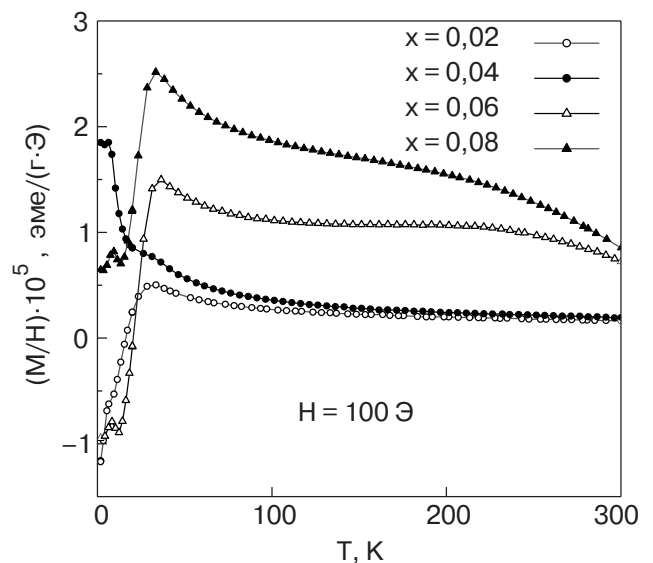


Рис. 6. Намагниченность как функция температуры, керамики $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

симальную величину магнитной восприимчивости $\chi \cong 2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$. Это на два порядка меньше характерных величин, показанных на рис. 6.

Парамагнитный вклад

Во всех образцах при $T > T_c$ намагниченность монотонно убывает при увеличении температуры, как это бывает в случае парамагнетизма Кюри–Вейсса. Детальный анализ температурных зависимостей выполнен для образцов с малыми концентрациями $x = 0,02$ и $x = 0,04$ в интервале температур $40 \text{ К} \leq T \leq 300 \text{ К}$; для образцов с $x = 0,06$ и $x = 0,08$ интервал анализируемых температур в силу указанных выше обстоятельств пришлось сузить: $40 \text{ К} \leq T \leq 150 \text{ К}$. При этом предполагалось, что прочие (непарамагнитные) вклады в намагниченность в данном температурном интервале не зависят от T , что позволяет использовать для моделирования намагниченности соотношение

$$M(T) = \left(\frac{C}{T - \Theta} \right) H + M_0 \quad (7)$$

Соотношение (7) достаточно хорошо выполняется для всех образцов, при этом парамагнитная температура Θ всегда отрицательна и изменяется в пределах от 3 до 6,5 К. Выполнение соотношения (7) иллюстрируется графиками на рис. 7, где для каждого из образцов взято полученное подгонкой наилучшее значение Θ .

Отрицательная парамагнитная температура Θ означает, что взаимодействие локальных моментов антиферромагнитно. Тогда при температуре T_m по-

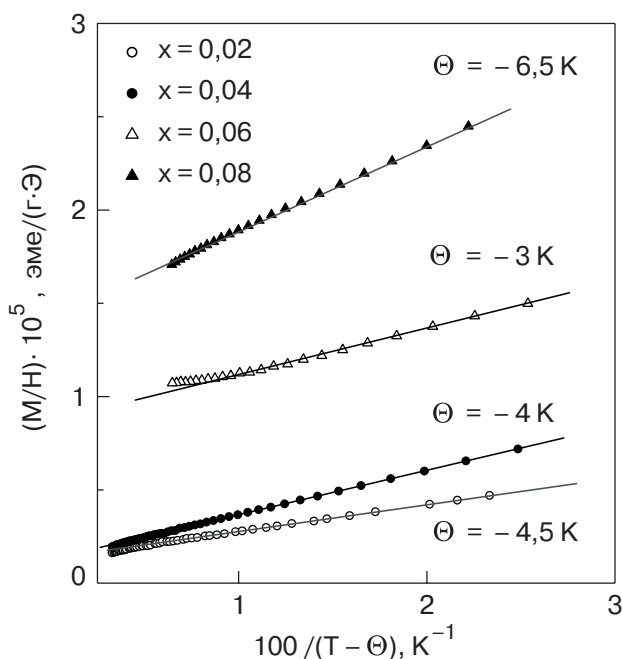


Рис. 7. Намагниченность как функция $1/(T - \Theta)$ в области $T \geq 40 \text{ К}$.

рядка 5 К должна возникать («замерзнуть») некая магнитная структура (возможно, антиферромагнитная либо спиновое стекло, что кажется более вероятным). При этом в области T_m рост восприимчивости по мере охлаждения прекратится и сменится спадом — возникнет максимум намагниченности. Таким образом, наличие парамагнитной точки Неля предполагает появление низкотемпературного пика намагниченности в области $T_m \leq 10 \text{ К}$. Как отмечалось выше, именно такое температурное поведение и наблюдается в действительности.

Диамагнитный вклад, переход к сверхпроводимости

При охлаждении ниже 40 К на графиках рис. 6 на фоне парамагнитного сигнала (уравнение (7)) отчетливо проявляется отрицательный (диамагнитный) вклад в намагниченность. Диамагнитный отклик развивается в области ожидаемых температур возникновения сверхпроводящей фазы. Это независимое свидетельство спаривания носителей в исследуемых материалах.

По данным этих магнитных измерений легко определить температуру начала сверхпроводящего перехода T_c^{st} . Аналогично тому, как велась обработка резистивных данных (см. вставку на рис. 4), температуру T_c^{st} фиксируем как точку на графике, в которой возникает систематическое отклонение экспериментальных значений $M(T)$ от моделирующего соотношения (7), хорошо описывающего экспериментальные температурные зависимости M в нормальной фазе. Полученная концентрационная зависимость $T_c(x)$ представлена на рис. 8.

И вновь, как и при анализе данных по удельному электросопротивлению, приходим к заключению о практической независимости T_c^{st} от концентрации Mn в диапазоне $0,02 \leq x \leq 0,08$. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что получаемые по магнитным

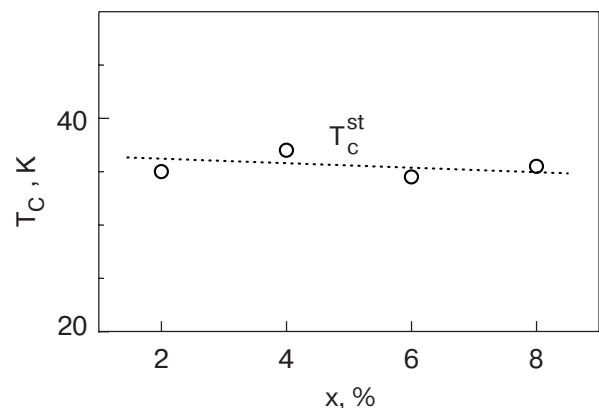


Рис. 8. Концентрационная зависимость T_c^{st} для системы $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ по результатам магнитных измерений.

данным значения T_c примерно на 2 К ($\approx 5\%$) меньше аналогичных значений, приведенных на графике рис. 5. По-видимому, расхождение обусловлено тем, что магнитные измерения выполнены в ненулевом магнитном поле (10 мТл). Например, в работе [23] для родственной системы $\text{La}_{1,875-x}\text{Sr}_{0,125}\text{CuMn}_x\text{O}_4$ в полях $H \leq 75$ мТл наблюдали смещение T_c с ростом магнитного поля: $\Delta T_c / \Delta H = 0,4$ К/мТл.

Непарамагнитный вклад при температурах $T \geq 40$ К

При повышенных температурах для образцов с $x = 0,06$ и $x = 0,08$ становится очевидным наличие непарамагнитных вкладов в намагниченность, имеющих своеобразную температурную зависимость. Мы попытались выделить вклады $M^+(T)$ из экспериментальных данных $M^e(T)$ путем вычитания уже определенной ранее парамагнитной компоненты:

$$M^+(T) \equiv M^e(T) - \left(\frac{C}{T - \Theta} \right) H .$$

Графики $M^+(T)$ представлены на рис. 9. Температурное поведение вкладов M^+ позволяет предположить, что непарамагнитный вклад в общую намагниченность связан с магнитоупорядоченными (ферромагнитными?) микрообластями. Спонтанная намагниченность таких магнетиков уменьшается при нагревании до температуры магнитного превращения T^C , а магнитная восприимчивость при этом растет. На рис. 9 показано, как оценивалась температура Кюри T^C . Для этого высокотемпературную часть кривой M^+ совмещали с зависимостью вида $A(T^C - T)^{1/2}$ (которая возникает в теориях эффективного поля для температур вблизи T^C). Несмотря на всю грубость такой оценки, для двух

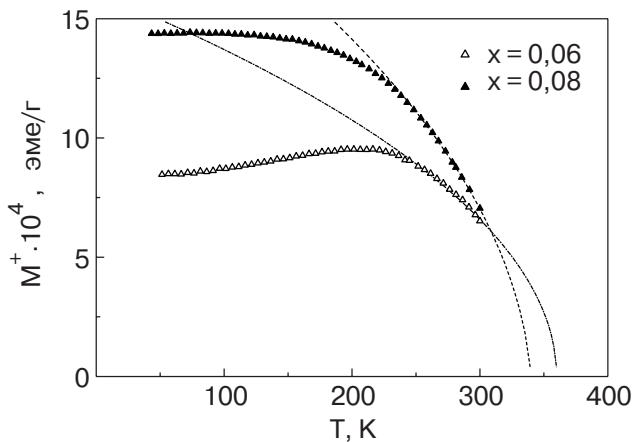


Рис. 9. Температурные зависимости вкладов M^+ в намагниченность для образцов с повышенной концентрацией x .

исследованных составов получены очень близкие значения: $T^C \approx 340$ К и $T^C \approx 360$ К.

Итак, исходя из данных магнитных измерений, мы полагаем, что в исследуемых материалах при повышенном содержании Mn возникают магнитоупорядоченные образования со спонтанным моментом и температурой разрушения магнитного порядка около 350 К. Интересно, что в работе [6] аналогичные составы были исследованы методом ЭПР при $T \geq 110$ К. Авторы наблюдали два сигнала с разной температурной зависимостью. Первый из сигналов они назвали парамагнитным, а второй связали с существованием ферромагнетизма. Ферромагнитный ЭПР сигнал, согласно [6], полностью исчезает при $T = 370$ К. Налицо четкая корреляция результатов, полученных разными группами с использованием разных методов.

Заключение

Сформулируем основные итоги проведенных исследований. Выполнены резистивные и магнитные измерения керамических образцов системы $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ с концентрацией марганца $x = 0,02; 0,04; 0,06$ и $0,08$, синтезированных по традиционной твердофазной технологии. Предполагается, что ионы Zd -примеси занимают позиции меди в проводящих квазидвумерных плоскостях.

Все четыре образца при низких температурах проявляют сверхпроводящие свойства. Установлено, что в указанной области концентраций температура начала перехода к сверхпроводимости T_c^{st} необычно слабо изменяется как функция x , практически совпадая с T_c , характерной для керамик LSCO оптимального допирования. Этот результат получен независимо двумя экспериментальными методами: по данным исследования электросопротивления и намагниченности. Кроме того, резистивные данные обнаружили весьма слабую концентрационную зависимость и температуры завершения перехода T_c^{fin} .

Результаты магнитных измерений указывают на низкотемпературную стабилизацию (при $T \ll T_c$) некой магнитной структуры с антиферромагнитными корреляциями, которая сосуществует со сверхпроводимостью. А для составов с $x = 0,06$ и $x = 0,08$ сверхпроводимость может возникать в присутствии и другой, высокотемпературной, магнитной фазы с $T^C \approx 350$ К. Однако наличие магнитной фазы не сказывается на температуре сверхпроводящего превращения.

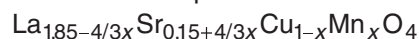
В настоящей работе получены весьма специфические температурные зависимости удельного электросопротивления, причем в области низких

температур явно преобладает поведение диэлектрического типа. Резистивные свойства изученных материалов предполагают своеобразное сочетание металлической проводимости (сверхпроводимости при низких температурах) по гранулам с прыжковым (туннельным) межгранульным транспортом. При этом как величина, так и характер межгранулярного вклада в сопротивление существенно изменяются после перехода гранул из нормального в сверхпроводящее состояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 04-02-96084 урал.

1. K. Park, *Phys. Rev.* **B72**, 245116 (2005).
2. G. Xiao, A. Bakshai, M.Z. Cieplak, Z. Tezanovic, and C.L. Chien, *Phys. Rev.* **B39**, 315 (1989).
3. M. Kofu, H. Kimura, and K. Hirota, *Phys. Rev.* **B72**, 064502 (2005).
4. J.M. Taraskon, I.H. Greene, P. Barboux, W.R. McKinnon, and G.W. Hull, *Phys. Rev.* **B36**, 8393 (1989).
5. C. Zhang and Y. Zhang, *Phys. Rev.* **B68**, 054512 (2003).
6. H. Wu, Sh. Tan, W. Wang, and Yu. Zhang, *Phys. Rev.* **B71**, 144520 (2005).
7. P.G. Radaelli, D.G. Hinks, A.W. Mitchell, B.A. Hunter, J.L. Wagner, B. Dabrowski, K.G. Vandervoort, H.K. Viswanathan, and J.D. Jorgensen, *Phys. Rev.* **B49**, 4163 (1994).
8. N. Yamada and M. Ido, *Physica* **C203**, 240 (1992).
9. C. Murayama, Y. Iye, T. Enomoto, N. Mori, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kubo, Y. Shimakawa, and T. Manako, *Physica* **C183**, 277 (1991).
10. M. Oda, T. Nakano, Y. Kamada, and M. Ido, *Physica* **C183**, 234 (1991).
11. В.Ф. Гантмахер, *Электронны в неупорядоченных средах*, Физматлит, Москва (2003).
12. M. Gazda, B. Kusz, S. Stizza, S. Chudinov, R. Natali, J. Pietosa, and A. Bienias, *Acta Physica Pol.* **106**, 617 (2004).
13. A. Gerber, A. Milner, G. Deutscher, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4277 (1997).
14. N. Marcovic, C. Christiansen, D.E. Grupp, A.M. Mack, G. Martinez-Arizala, and A.M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2195 (2000).
15. C. Quitmann, D. Andrich, C. Jarchow, M. Fleuster, B. Beschoten, G. Guntherodt, V.V. Moshchalkov, G. Mante, and R. Manzke, *Phys. Rev.* **B46**, 11813 (1992).
16. D. van der Putten, J.T. Moonen, H.B. Brom, J.C.M. Brokken-Zijp, and M.A.J. Michels, *Phys. Rev.* **B69**, 494 (1992).
17. C.J. Adkins and E.G. Astrakharchik, *J. Phys. Cond. Mat.* **10**, 6651 (1998).
18. J.E. Morris and T.J. Coutts, *Thin Solid Films* **47**, 3 (1977).
19. А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий, *ЖЭТФ* **83**, 1140 (1982).
20. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **24**, 2739 (1981).
21. B.N. Mukashev, S.M. Kikkarin, A.M. Mukhitdinov, and M.F. Tamendarov, *Physica* **B302-303**, 374 (2001).
22. T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, N. Momono, Y. Miura, and M. Ido, *Phys. Rev.* **B49**, 16000 (1994).
23. R. Laiho, J. Salminen, and V. Zakhvalinskii, *Phys. Rev.* **B69**, 052504 (2004).

Electrical resistance and magnetic properties of double doped ceramics



A.V. Tkach, A.I. Ponomarev,
T.B. Charikova, and A.O. Tashlykov

Resistive and magnetic measurements of ceramics $\text{La}_{1,85-4/3x}\text{Sr}_{0,15+4/3x}\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ with $x = 0.02, 0.04, 0.06, \text{ and } 0.08$ are made. It is found, that the onset and end temperatures of the superconductive transition are slightly dependent on x in the given concentration range. The resistive properties reveal a combination of intragranular metallic conductivity (or superconductivity) with the intergranular hopping transport. Superconductivity at low temperatures seems to coexist with two distinct magnetic phases.

PACS: **74.72.-h** Cuprate superconductors (high- T_c and insulating parent compounds);
72.80.Tm Composite materials;
75.40.Cx Static properties (order parameter, static susceptibility, heat capacities, critical exponents, etc.);
75.30.Hx Magnetic impurity interactions.

Keywords: resistive and magnetic properties of ceramics, superconductive transition.