

УДК 538.945

549.02

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЕСТЕСТВЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

**Г.П. Пономарев¹, В.К. Павлюков², Л.П. Аникин¹, Р.Л. Дунин-Барковский¹,
В.И. Дядин¹, В.М. Чубаров¹, А.И. Абдурахманов¹**

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, 683006*

² *Камчатский государственный педагогический университет*

За более чем 90-летний период с момента открытия явления сверхпроводимости она была обнаружена у многих веществ – чистых металлов, интерметаллических соединений, в сложных двойных, тройных, четверных неорганических соединениях разного типа, органических соединениях, металлофуллеренах [3,5,9,10]. В настоящее время исследования этого

явления направлены на поиски веществ с максимальными значениями критических температуры, тока и магнитного поля.

Поиск новых перспективных материалов, как правило, ведется на основании существования функциональных и корреляционных связей в триаде состав-структура-свойство. Исходя из сходства составов и подобия структур, исследуются физические свойства Ti, Mn, Y, Ru, Hg, Tl, Bi-купратов, рутено-купратов, манганитов, бинарных и многокомпонентных борсо-держающих фаз, химически или изоструктурно подобных дибориду магния [6,7]. Сегодня к числу наиболее общих свойств ВТСП-купратов можно отнести следующие их особенности: слоистость, сильная анизотропия физических свойств, дефицит кислорода относительно стехиометрии; основную роль в появлении сверхпроводимости предположительно играет медь-кислородная подсистема [2,4,8]. Кристаллы ВТСП-купратов представляют собой сверхрешетку, состоящую из чередующихся блоков S (сверхпроводящий слой, содержащий одну или несколько CuO_2 -плотностей), занимающих 20 % кристалла, и блоков I (слой изолятора), занимающих 80% объема кристалла, и ведут они себя как сборка из связанных между собой джозефсоновских контактов (слабая сверхпроводимость) [8]. Однако механизм сверхпроводимости в купратах не ясен, современное состояние теории не позволяет указывать, какие соединения могут обладать сверхпроводящими свойствами и вычислять их критические температуры [4].

Судя по периодической печати за рамками систематических исследований СП-свойств остаются **природные минералы**, образовавшиеся в земных условиях и на других космических телах.

Существование СП-свойств у разнообразных по составам и структурам веществ (соединения с различными вариациями и искажениями структуры типа перовскита рассматриваются как предпочтительные) и приведенная выше оценка предсказательных возможностей теории позволяет искать это свойство и у **минералов**. Если следовать кристаллографическому подобию с перовскитом, то в дипирамидальном классе ($m/2 \ m/2 \ m/2$) орторомбической сингонии насчитывается сейчас более 750 минеральных видов и разновидностей. Внутри же этого класса в группе $Pnma$ (~20 минералов), с учетом элементного состава, перспективными на обнаружение СП-свойств могут быть названы следующие минералы: антофиллит [$\text{Mg Fe}^{2+}_7 (\text{Si}_4\text{O}_{11})_2 (\text{OH})_2$] и холмквистит [$\text{Li}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 (\text{Fe}_3\text{Al})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{11})_2 (\text{OH})_2$]; тефроит [Mn_2SiO_4] и монтчеллит [$(\text{CaMg})\text{SiO}_4$]; роуландит [$(\text{Y}, \text{Ce}, \text{La})_4\text{Fe}^3(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$]; сульфоборит [$\text{Mg}_2(\text{B}_2\text{O}_5)(\text{SO}_4)4\text{H}_2\text{O}$]; керстенин [PbSeO_4]; салезит [$\text{Cu}(\text{JO}_3)\text{OH}$]; псевдокотунит [PbCl_2KCl]; гладит [$\text{CuPbBi}_5\text{S}_9$]; авогадрит [KBF_4]; монтроидит [HgO]. Некоторые из этих минералов являются порообразующими и широко распространены во многих типах пород, другие являются редкими, и третьи, например, псевдокотунит и авогадрит, являясь вулканическими возгонами, разрушаются после прекращения фумарольной деятельности или при смене ее

режима. В современных отложениях из действующих fumarol на шлаковых конусах БТТИ (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975-76 гг.) Л.П.Вергасовой и Е.К.Серафимовой с коллегами открыт ряд новых минералов: оксихлориды – меланоталлит (Cu_2OCl_2), пономаревит ($\text{K}_4\text{Cu}_4\text{OCl}_{10}$); оксисульфаты – пийпит ($\text{K}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4 \text{MeCl}$), камчаткит ($\text{KCu}_3\text{OCl}(\text{SO}_4)_2$); оксоселениты – ильинскит ($\text{NaCu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_3$), георбокиит ($\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$). Составы, приведенных выше минералов, очень схожи с составами довольно большой группы СП-соединений, в которых присутствуют галогены (например: $(\text{Ca,K})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2(\text{Tc}-24\text{K})$; $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CaCu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ (Tc-49K) [1]. В этих СП-соединениях эпикальный кислород заменен галогенами (хлором или фтором) и для объяснения сверхпроводимости в этом случае привлекается экситонная модель сверхпроводимости Гинзбурга в варианте экситонов малого радиуса [1].

После открытия сверхпроводимости у диборида магния ($\text{MgB}_2, T_c \sim 39\text{K}$) перспективными на обнаружение СП-свойств могут считаться и некоторые природные борсодержащие фазы, насчитывающие ~ 230 минералов. Среди них могут быть названы следующие минералы: людвицит [$(\text{Mg}_2 \text{Fe}^2) \text{Fe}^3(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$], ромбическая сингония, дипирамидальный класс; суэзит ($\text{Mg}^2 \text{B}_2\text{O}_5$); котоит ($\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$); кальциоборит [$(\text{Ca B}_2 \text{O}_4)$, ромбическая сингония, дипирамидальный класс], изоморфный ряд (?) беаерит (TaNbBO_4) шипавинотоит (Nb,Ta BO_4), трембонит ($\text{Mg Fe}^2)_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$); коржинскит [$(\text{CaB}_2\text{O}_4 \text{H}_2\text{O})$]; синхалит [$(\text{Mg, Al} (\text{BO}_4))$]; данбурит [$(\text{CaB}_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \text{O})$]; ашарит [(MgHBO_3)]; еремеевит [$(\text{Al}(\text{BO}_3))$]; сассолин [$(\text{B}(\text{OH})_3)$] и т.д.

Для природных минеральных фаз, в отличие от искусственных соединений, в проявлении или отсутствии СП-свойств могут играть роль и условия образования минерала (P, T – условия, изотопный состав элементов, элементы-примеси и т.д.).

Выше мы касались только возможностей существования сверхпроводимости у минералов земных пород. Вероятность существования сверхпроводимости в звездах и на больших планетах не слишком велика [4]. Однако нельзя исключить наличия этого свойства у минералов из кометных ядер, астероидов, метеоритов и у частиц космической пыли из газопылевых облаков. Сверхпроводимость у этих тел и частиц обуславливает появление у них магнитных полей, благодаря возникновению незатухающих сверхпроводящих токов при взаимодействии с уже существующими магнитными полями. Существование магнитных полей у всех этих частиц и тел вызовет быстрое комкование протопланетного материала в начальный период формирования планетных систем. С этих позиций интересным является изучение минеральных фаз из различных классов метеоритов на наличие СП-свойств.

Как известно, обнаружить сверхпроводимость у того или иного вещества можно, измерив его динамическую магнитную восприимчивость $\chi = \chi' - i\chi''$ как функцию температуры. При низкой температуре, меньшей T_c , и слабом магнитном поле, последнее полностью вы-

талкивается из вещества. При этом объемная восприимчивость вещества (в ед. СГС) становится равной $\chi' = -1/(4\pi)$; $\chi'' = 0$.

Измерения динамической магнитной восприимчивости, как функции температуры, проводились в переменном магнитном поле частотой несколько десятков Гц и амплитудой напряженности от 1 до 10 эрстед. Образец охлаждали до температуры ~ 20 К. Затем, в процессе его естественного нагревания, проводилось измерение магнитной восприимчивости. Гарантированная чувствительность измерительной системы составляет $0.00002 \text{ см}^3/\text{г}$ при массе исследуемого образца не менее 100 мг.

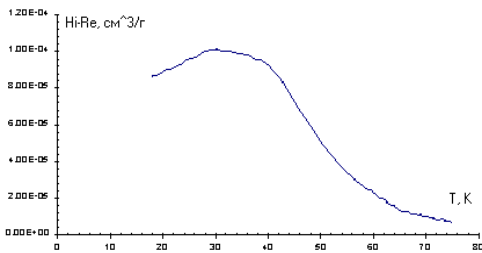


Рис.1

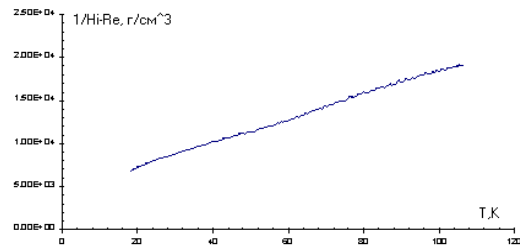


Рис.4

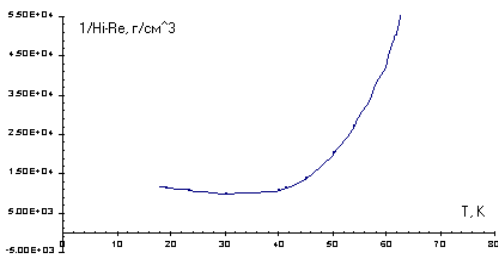


Рис.2

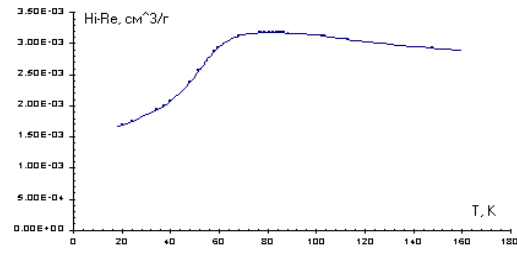


Рис.5

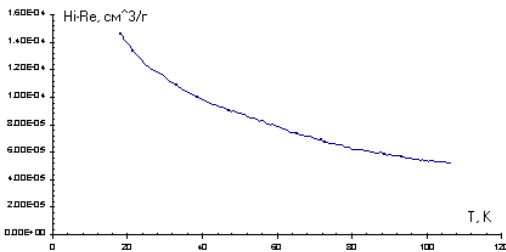


Рис.3

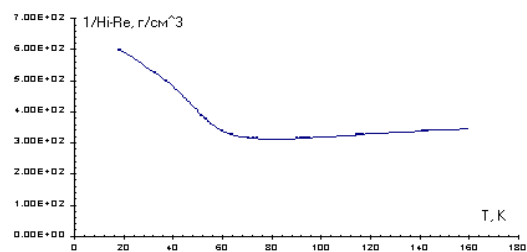


Рис.6

Рис.1 Вещественная часть $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для халькозин – борнита. При $T > 40$ К – парамагнетик; при $T < 35$ К – антиферромагнетик.

Рис.2 Обратная температурная зависимость $1/\chi''(T)$ мнимой части динамической восприимчивости для халькозин – борнита. Температура $\theta = 45 \pm 5$ К

Рис.3 Вещественная часть $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для колумбита. В указанном интервале температур $\chi'(T)$ описывается законом Кюри – Вейса.

Рис.4 Обратная температурная зависимость мнимой части динамической восприимчивости $1/\chi''(T)$ для колумбита. По данным эксперимента $\lambda = -4428.6 \text{ г}/\text{см}^3$ и $C = 0.007 \text{ см}^3/\text{г}$.

Рис.5 Вещественная часть $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для рениита. При $T > 80$ К минерал проявляет парамагнитные свойства. При $T < 80$ К наблюдается переход в антиферромагнитное состояние.

Рис.6 Обратная температурная зависимость $1/\chi''$ для рениита. При $T \sim 60$ К переход в магнитоупорядоченное состояние.

В процессе экспериментальных исследований была измерена динамическая магнитная восприимчивость 41 образца при температурах от 20К до 120К и для некоторых образцов – до 300К. Экспериментальные данные представлены на графиках (рис.1-2).

На рис.1 представлена характерная температурная зависимость $\chi'(T)$ халькозин - борнита. При $T_N \sim 35K$ (T_N – точка Нееля) (рис.2) наблюдается переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Ход кривой $\chi'(T)$ характерен для поликристаллического парамагнетика. В интервале T от 40К до 80К восприимчивость парамагнетика описывается законом Кюри – Вейса. Температура θ , по данным эксперимента (рис.2), лежит в интервале $45 \pm 5K$.

В исследуемом интервале температур для колумбита (рис.3 и 4) зависимость $\chi'(T)$ описывается законом Кюри – Вейса. По значению $\chi'(T)$ на графиках (рис.3) видно, что точка Нееля меньше 20К. Величина обратная $\chi'(T)$ (рис. 4), позволяет вычислить величины C и λ . По данным эксперимента имеем $\lambda = - 4428.6 \text{ г/см}^3$ и $C = 0.007 \text{ Ксм}^3/\text{г}$. Отрицательное значение величины λ свидетельствует о том, что данный минерал в интервале температур от 20К до 120К является парамагнетиком.

Метасоматическая порода с молибденит-рениитовой минерализацией с современных fumarольных площадок вулкана Кудрявый (Курильские острова) в дальнейшем условно называемой «рениит» (рис.5, 6 и 7), в интервале температур, превышающих 80К, представляет собой парамагнетик. В температурном интервале ниже 80К он ведет себя как антиферромагнетик. Переход в антиферромагнитное состояние происходит при температуре $T \sim 60K$. (рис.5 и 6). Из графика на рис.7 видно, что при $T \sim 60K$ потери электромагнитной энергии в образце достигают максимума. По полученным экспериментальным данным этот минерал относится к поликристаллическим антиферромагнетикам.

На рис.8 и 9 показан ход температурной зависимости вещественной части $\chi'(T)$ и мнимой части $\chi''(T)$ магнитной восприимчивости астрофиллита. Здесь также заметен резкий максимум в районе $T \sim 31K - 34K$.

На рис.10 показан ход температурной зависимости $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ для метеоритного железа. Как видно из графиков, χ' и χ'' практически не изменяются в интервале температур от 20К до 100К. Очевидно, что в указанном интервале температур этот минерал представляет собой ферромагнетик. Можно отметить практически неизменное значение $\chi'(T)$ в широком интервале температур.

Значения χ' и χ'' для турмалина показаны на рис.11. На рис.12 представлен график обратного значения $1/\chi'$. По графикам видно, что данный минерал проявляет себя как парамагнетик в двух температурных интервалах: $T = 125K - 160K$ и $T = 22K - 90K$. В этих интервалах $\chi'(T)$ подчиняется закону Кюри-Вейса. Как показывают расчеты, для высокотемператур-

ной области $C = 0.209 \text{ Ксм}^3/\text{г}$ и параметр $\lambda = -624.71 \text{ г/см}^3$. Для низкотемпературной области те же параметры имеют значения $0.043 \text{ Ксм}^3/\text{г}$ и -2315 г/см^3 .

Для остальных исследованных минералов, полученные значения $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ свидетельствуют о том, что они принадлежат либо к диамагнетикам, либо к парамагнетикам, парамагнетизм которых слабо зависит от T (Паули парамагнетизм) или вовсе не зависит от T (ванфлековский парамагнетизм).

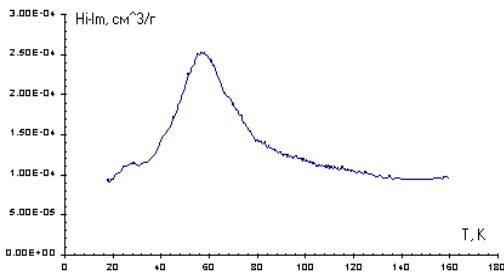


Рис.7

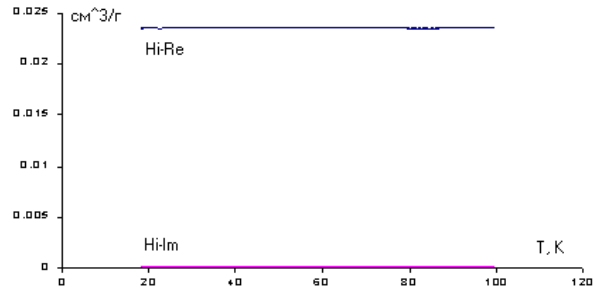


Рис.10

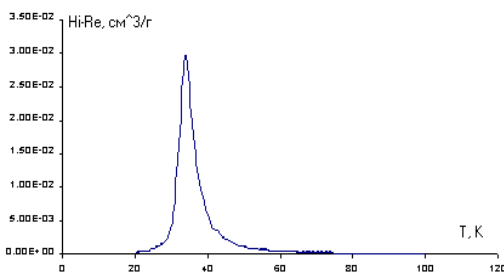


Рис.8

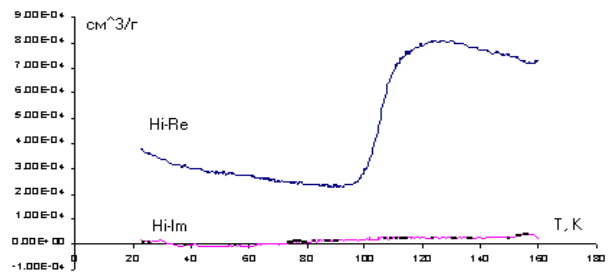


Рис.11

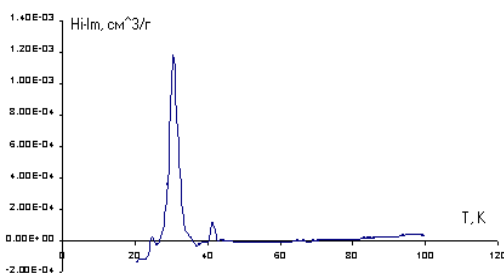


Рис.9

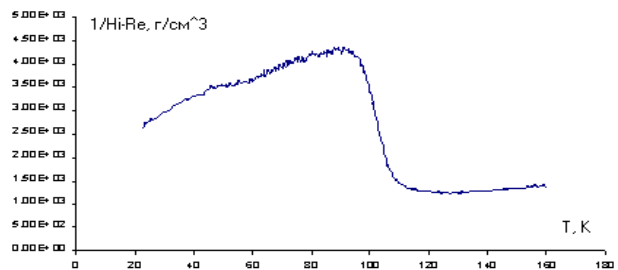


Рис.12

Рис. 7 Температурная зависимость мнимой части $\chi''(T)$ динамической восприимчивости для рениита. При $T \sim 60\text{К}$ наблюдается резкий максимум. Это свидетельствует о значительном поглощении ЭМ энергии в интервале $50 - 70\text{К}$.

Рис.8 Температурная зависимость вещественной части $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для астрофиллита.

Рис.9 Температурная зависимость мнимой части $\chi''(T)$ динамической магнитной восприимчивости для астрофиллита.

Рис.10 Температурная зависимость вещественной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей динамической восприимчивости для метеоритного железа.

Рис.11 Температурная зависимость вещественной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей динамической восприимчивости для турмалина.

Рис.12 Обратная температурная зависимость $1/\chi'(T)$ для турмалина.

В заключении следует отметить, что наличие пиков в значениях $\chi''(T)$ для «реништа» (рис.7) и *астрофиллита* (рис.8) (при $T \sim 59\text{K}$ и $T \sim 35\text{K}$ соответственно) свидетельствует о том, что в этих образцах вполне вероятно присутствуют фазы, обладающие сверхпроводящими свойствами. Поскольку при переходе вещества в сверхпроводящее состояние резко повышается его способность к поглощению электромагнитной энергии, мнимая часть $\chi''(T)$ динамической магнитной проницаемости в этот момент имеет резко выраженный максимум. При этом вещественная часть $\chi'(T)$ резко уменьшается. Однако по данным эксперимента $\chi'(T)$ не достигает значения $-1/4\pi$. Это говорит о том, что в исследуемом образце преобладают фазы с магнитным упорядочением, которое и проявляется при понижении температуры образца (переход в антиферромагнитное состояние).

Благодарности.

Авторы выражают свою признательность проректору по научной работе КГПУ проф. Е.Б. Весне за внимание и неформальную помощь в организации исследований, а также с.н.с. ИВиС ДВО РАН М.Ю. Пузанкову за полезные замечания и помощь при работе над текстом.

Список литературы

1. Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.Е., Русаков А.П. ВТСП с эпитаклиальными галогенами вместо кислорода // *Успехи физических наук*. 1997. Т.167. № 8. С.887-892.
2. Бобович Я.С. Сверхпроводимость купратов – взгляд на некоторые спектроскопические и структурно- химические аспекты проблемы // *Успехи физических наук*. 1997. Т. № 9. С.977-999.
3. Буздин А.И., Булаевский Л.Н. Органические сверхпроводники // *Успехи физических наук*. 1984. Т.144. № 3. С.415-437.
4. Гинзбург В.Л. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (что удалось и чего не удалось сделать) // *Успехи физических наук*. 1997. Т.167. № 4. С.429-454.
5. Елецкий А.В. Эндозеральные структуры // *Успехи физических наук*. 2000. Т.170. № 2. С.113-142.
6. Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Ивановский А.Л. Электронное строение трехкомпонентных борсодержащих фаз YCrB_4 , YReB_6 и MgC_2B_2 // *Доклады АН*. 2002. Т.383. № 1. С.80-83.
7. Овчинников С.П. Экзотическая сверхпроводимость и магнетизм в руненатах // *Успехи физических наук*. 2003. Т.173. № 1. С.29-50.
8. Пономарев Я.Г. Туннельная и андреевская спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников // *Успехи физических наук*. 2002. Т.172. № 6. С.705-711.

9. Ципенюк Ю.М. Физические основы сверхпроводимости. М.: Из-во МФТИИ. 1996. 93 с.
10. Шмидт В.В. Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО. 2000. 402 с.