

ПОИСКИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФАЗ СРЕДИ МИНЕРАЛОВ ИЗ ПОРОД И РУД КУРИЛО-КАМЧАТСКОГО РЕГИОНА

© 2004 Г. П. Пономарев^{1,2}, В. К. Павлюков², Л. П. Аникин¹,
Р. Л. Дунин-Барковский^{1,2}, В. И. Дядин³, А. И. Абдурахманов⁴, В. М. Чубаров¹

¹Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 683006;
e-mail: ponvol@mail.iks.ru

²Камчатский государственный педагогический университет. Петропавловск-Камчатский, 683032;
e-mail: kaffiz@kamgpi.kamchatka.ru

³Опытно-методическая сейсмологическая партия. Петропавловск-Камчатский, 683006

⁴Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН. Южно-Сахалинск, 693002

В статье обсуждаются перспективы поисков сверхпроводящих фаз среди природных соединений – минералов. Приводятся первые результаты измерений динамической магнитной восприимчивости ряда минеральных фаз. Делается вывод о целесообразности и перспективности этого направления исследований как для поиска сверхпроводящих фаз, так и улучшения их сверхпроводящих свойств.

В новейшей истории экспериментальных исследований явления сверхпроводимости можно выделить два переломных события. Первым является открытие в 1986 г. И. Беднорцом и К. Мюллером сверхпроводимости у соединения Ва-La-Cu-O с $T_c \sim 35$ К и создание в последующие годы на основе купратов подлинно высокотемпературных ($T_c > T_{кип}$, $N_2 = 77.4$ К) керамик и достижением в ртутных соединениях $T_c \sim 140$ К (Гинзбург, 1997; Ципенюк, 1996; Шмидт, 2000). Вторым является находка в 2000 г. А. Акимицу сверхпроводящего ($T_c \sim 39$ К) среднетемпературного ($T_c > T_{кип}$, $Ne = 27.1$ К) соединения - MgB_2 (Nagamatsu et al., 2001). Находка высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП-купратов) была обязана целенаправленным поискам сверхпроводящих фаз среди сложных окислов со структурой перовскита. Изменяли концентрации Ni^{3+} , Fe^{4+} , Cu^{2+} , демонстрирующих сильный эффект Яна – Теллера (деформация структуры соединения при вырождении электронного состояния), а также Ва и La, подбирая промежуточную валентность $Cu^{2+,3+}$ для создания ян-теллеров-

ского поларона (Беднорц, Мюллер, 1988). Соединение MgB_2 было достаточно известным реактивом и выявление его сверхпроводящих свойств было случайностью и неожиданностью при поисках легирующих добавок для получения ферромагнитных полупроводников. К настоящему времени свойство сверхпроводимости с T_c в интервале от ~ 0.1 К до 140-160 К выявлено у многих веществ – чистых металлов, интерметаллических соединениях, в сложных двойных, тройных, четверных неорганических соединениях разного типа, органических соединениях, металлофуллеренах (фуллеренах C_{60} , допированных щелочными металлами, скандием и другими элементами) (Буздин, Була-евский, 1984; Елецкий, 2000; Ципенюк, 1996; Шмидт, 2000). Применение допирования и влияние давления позволило по ряду признаков выявить переход в сверхпроводящее состояние у ряда простых веществ, в обычных условиях этими свойствами не обладающих. Допированный алмаз, содержащий $4.9 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ атомов бора, переходит в сверхпроводящее состояние при $T_c \sim 4$ К (Ekimov et al., 2004); у лития при давлении выше 30 ГПа появляется сверхпроводимость, достигающая значения $T_c = 20$ К (рекордное для простых веществ)

при увеличении давления до 48 ГПа (Shimizu et al., 2002); бор, будучи при обычных условиях полупроводником, при давлении ~ 160 ГПа имеет $T_c = 6$ К, увеличение давления до 250 ГПа приводит к росту T_c до 11 К (Eremets et al., 2001); железо при давлении 15 ГПа и $T_c = 2$ К перестает быть ферромагнитным и становится сверхпроводником (Shimizu et al., 2001). Были созданы, несмотря на конкуренцию различных видов упорядочения (ферро- и антиферромагнетизм, синглетная и редкая триплетная сверхпроводимости) магнитные сверхпроводники. Это слоистые гетероструктурные образования, состоящие из чередующихся ферромагнитных и сверхпроводящих слоев; кроме того, были синтезированы соединения, например UGe_2 , в которых сверхпроводимость и ферромагнетизм сосуществуют в однородной среде (Гинзбург, 1997; Изюмов и др., 2002; Овчинников, 2003; Фоминов и др., 2003). Основные усилия в экспериментальных исследованиях сверхпроводимости, с практической точки зрения, направлены на нахождение веществ с макси-мальными числовыми критическими значениями температуры, тока и магнитного поля. Как идеал, например, рассматривается создание сверхпроводников с T_c 300-400 К (Гинзбург, 2000). В настоящее время сложилась ситуация, когда купраты представляют собой явно выделенный класс сверхпроводников, однако механизм сверхпроводимости в купратах не ясен, а современное состояние теории не позволяет указать, какие соединения могут обладать сверхпроводящими свойствами, и вычислять их критические температуры (Гинзбург, 1997, 2000). Такое положение дел диктует стратегию поисков новых перспективных ВТСП – фаз на основании существо-вания функциональных и корреляционных связей в триаде состав-структура-свойство. Исходя из сходства составов и подоби-я струк-тур, разнообразными методами исследуются электрические, магнитные, оптические, тер-модинамические и др. свойства Ti, Mn, Y, Ru, Hg, Tl, Bi – купратов, рутено-купратов, ман-ганитов, бинарных и многокомпонентных бор-содержащих фаз, химически или изострук-турно подобных дибориду магния (Изюмов и др., 2002; Медведева и др., 2002; Овчинников, 2002; Померанцева и др., 2002). Например, для купратов, начиная с 1986 г., синтезировано более 100 СП-и ВТСП-соединений и написано более 70 тыс. публикаций. 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 (Бобович, 1997; Гинзбург, 1997; Пономарев, 2002). Кристаллы ВТСП- купратов представляют собой сверх-решетку, состоящую из чередующихся блоков S (сверхпроводящий слой, содержащий одну или несколько CuO_2 – плоскостей), зани-мающих 20% кристалла, и блоков I (слой изолятора), занимающих 80% объема кри-сталла, и ведут себя как сборка из связанных между собой джозефсоновских контактов (сла-бая сверхпроводимость) (Пономарев, 2002). Диборид магния (MgB_2) имеет слоистую структуру, образованную упаковкой гексаго-нальных атомных монослоев магния и гра-фитоподобных сеток бора, сверхпроводящие свойства обязаны s - зонам бора (Медведева и др., 2002).

Создание обмоточных материалов с исполь-зованием ВТСП-купратов требует сегодня сложных технологических приемов и имеет ряд ограничений, связанных как с особенностями строения этих керамик (анизотропия свойств), так и отсутствием теории пиннинга в них, что обуславливает эмпирический подход к улуч-шению их токонесущей способности (Черно-плеков, 2002). Для улучшения пиннинга магнитных вихрей и тем самым увеличения плотности критического тока используются различного рода и масштаба неоднородности в кристаллах (Диденко и др., 2002; Казин и др., 2001). В настоящее время выявлен дос-таточно большой набор эффективных центров пиннинга – дислокации, дислокационные ячейки, границы зерен, границы между сверх-проводниками, причем мелкие дефекты (кис-лородные вакансии, примесные атомы) при их большой концентрации могут действовать совместно, обеспечивая коллективный пин-нинг (Шмидт, 2000).

По мнению академика В.Л. Гинзбурга (1977), сегодняшнее состояние теории и ре-зультатов экспериментальных исследований ВТСП- проводимости свидетельствует о целе-сообразности исследований этого явления в самых разных направлениях с непредвзятым подходом. Одним из таких экспериментальных направлений может быть поиск СП и ВТСП- свойств у природных химических соединений – **минералов**, образовавшихся, образующихся и существующих в разнообразных условиях (Земля, космические тела).

Сегодняшний кадастр минералов по разным оценкам содержит от 4300 до 4700 минеральных видов, многие из которых включают в себя до 5-7 разновидностей. Список этот непрерывно пополняется ежегодными открытиями новых редких минеральных видов (от 10 до 30 шт. в год). Медьсодержащих фаз, с содержаниями Cu от 90 до 0.5 весовых %, насчитывается ~560 минеральных видов, среди которых могут быть и весьма необычные, например, найденные на Полярном Урале микронные выделения йодосульфидов меди в зернах кобальтистого манганродонита (Силаев и др., 2001). Число борсодержащих минералов, с содержаниями бора от 25 до 0.5% вес. насчитывает ~230 минеральных видов. Для поисков СП-свойств у природных соединений, вследствие химического и структурного подобию, несомненный интерес представляет ряд минералов из группы перовскита и близкие к ним минералы ряда пироклора и фергюсонит-эвксенит-самарскит, насчитывающие ~40 минеральных видов. Распределение минеральных видов природных соединений по 7 сингониям, несмотря на постоянный прирост числа минералов за счет вновь открываемых, остается практически неизменным (эмпирическое обобщение Шафрановского), и первенство (в % от общего числа минеральных видов) принадлежит моноклинной (~33%) и ромбической (~22%) сингониям (Урусов, 2002; Чесноков, 2000). У искусственных неорганических соединений этого постоянства нет из-за роста числа высокосимметричных соединений, что по мнению (Урусов, 2002), связано с активными исследованиями и созданием синтетических перовскитоподобных соединений (сегнетоэлектрики, сверхпроводники), шпинелей (ферриты) и т.д. Кроме того, открыты структуры с осью 5-го порядка (Al_6Mn , $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$) и др., получившие название икосаэдрических фаз или квазикристаллов (Shechtman et al., 1984), среди них были синтезированы фазы, обладающие периодичностью только в одном кристаллографическом направлении, получившие название диагональных квазикристаллов (Tsai et al., 1989). Эти фазы могут представлять существенный интерес для экспериментальных исследований сверхпроводимости.

Структурно ВТСП-купраты относятся к ромбической сингонии, что позволяет порядка 1000 минеральных видов, объединяемых в эту сингонию, рассматривать как перспективные на наличие СП-свойств, однако число этих фаз можно сократить. В природных соединениях среди видов симметрии наибольшим рас-

пространением пользуется планаксиальный вид, который в моноклинной сингонии представлен призматическим классом (2/m), в ромбической – ромбо-дипираимидальным классом (2/m 2/m 2/m) и в кубической – гексоктаэдрическим ($m\bar{3}m$) классом (Шафрановский и др., 1990), каждый из этих классов включает уже 250 – 500 минеральных видов. Структурно перовскит относится к ромбо-дипираимидальному классу в группе $R\bar{3}m$, что позволяет сузить число минералов до ~30 видов и с учетом химического состава (наличие в составе Cu, V и в ряде признаков) перспективными на обнаружение СП-свойств могут быть названы следующие минералы: антофиллит $[Mg Fe^{2+}]_7 (Si_4O_{11})_2 (OH)_2$ и холмквистит $[Li(Mg,Fe^{2+})_3 (Fe_3Al)_2 (Si_4O_{11})_2 (OH)_2]$; тефроит $[Mn_2SiO_4]$ и монтичеллит $[(CaMg)SiO_4]$; роуландит $[(Y, Ce, La)_4Fe_3 (Si_2O_7)F_2]$; сульфоборит $[Mg_2(B_2O_5)(SO_4)4H_2O]$; керстенит $[PbSeO_4]$; селезит $[Cu(JO_3)OH]$; псевдокотунит $[PbCl_2 KCl]$; гладит $[CuPbBi_5S_9]$; авогадрит $[KBF_4]$; монтроидит $[HgO]$. Многие из этих минералов являются порообразующими и широко распространены во многих типах пород, другие являются редкими, и третьи, например, псевдокотунит и авогадрит, являясь вулканическими возгонками, 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. Вербасовой и Е.К. Серафимовой (Большое..., 1984; и др.) с коллегами открыт ряд новых минералов: оксихлориды – меланоталлит (Cu_2OCl_2) , пономаревит $[K_4Cu_4OCl_{10}]$; оксо-сульфаты – пийпит $[K_4Cu_4O_2(SO_4)_4MeCl]$, камчаткит $[KCu_3OCl(SO_4)_2]$; оксоселениты – ильинскит $[NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3]$, георбокиит $[Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2]$. Составы приведенных выше недавно открытых минералов из fumarolных отложений на шлаковых конусах БТТИ очень схожи с составами довольно большой группы СП-соединений, в которых присутствуют галогены (например: $(Ca,K)_2CuO_2Cl_2(Tc - 24 K)$; $Ca_{2-x}Na_xCaCu_2O_4Cl_2(Tc - 49 K)$ (Аншукова и др., 1997). 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 (Аншукова и др., 1997). Среди указанных выше борсодержащих минеральных видов перспективными для поисков СП-свойств могут быть следующие: людвигит $[(Mg,Fe^{2+})Fe^{3+}(BO_3)O_2]$, принадлежащий к

дипирамидальному классу ромбической син-гонии, суэзит $[Mg_2B_2O_5]$, котоит $[Mg_3B_2O_6]$, кальциоборит $[CaB_2O_4]$, структурная принад-лежность аналогична людвигиту, изоморфный ряд (?) - бехаерит $[Ta, NbBO_4]$, шиавинотоит $[Nb, TaBO_4]$, трембонит $[(Mg, Fe^{2+})_3B_7O_{13}Cl]$, коржинскит $[CaB_2O_4 \cdot nH_2O]$, синхалит $[Mg, Al(BO_4)]$, данбурит $[CaB_2(Si_2O_7)O]$, ашарит $[MgHBO_3]$, еремеевит $[Al(BO_3)]$, сассолин $[B(OH)_3]$. Интересные результаты может принести допи-рование этих минералов медью, ртутью и дру-гими элементами.

Выше было показано, что у простых ве-ществ давление и допирование могут вызывать появление сверхпроводимости. Для ряда ВТСП-купратов давление позволило получить ре-кордные значения T_c (160 К при давлении 30 ГПа), а совместное влияние давления и до-пирования позволяют, с одной стороны, повы-шать T_c , с другой - изучать влияние давления на механизм сверхпроводимости (Аксенов, 2002; Антипов и др., 1999). Допирование поз-воляет изменять влияние давления – сжимае-мость от изотропной до локально – анизо-тропной; так, связи $Cu-O_2$, в зависимости от концентрации кислорода и давления, меняют свою длину, что ведет к локальному изменению слоев CuO_2 , обеспечивающих сверхпрово-димость (Аксенов, 2002; Антипов, 1999). Для понимания механизма сверхпроводимости в плоскостях CuO_2 полезными могут быть иссле-дования минерала георгбокиита, в котором существуют переходные формы координации меди между октаэдрической (6-ая) и триго-нальнодипирамидальной (5-ая) (Кривовичев, 1999). Для изучения влияния давления, допирования и поиска СП-минеральных фаз полезными могут оказаться исследования мета-стабильных фаз из ксенолитов и метаморфи-ческих пород различных фаций глубинности, в которых давление как гидростатическое, так и однонаправленное зафиксировано хими-чески, путем изоморфных замещений, благо-даря длительности геологических процессов. Равновесность этих замещений в различных минеральных фазах позволяет оценивать пале-одавления (Перчук, Рябчиков, 1976). Напри-мер, интересными могут оказаться иссле-дование по допированию медью, барием, ртутью, РЗЭ-элементами минералов группы дистена (дистен, андалузит, силлиманит) и близких им по структуре муллита и дюмортъе-рита, относящихся к ромбо-дипирамидальному классу и, зачастую, образовавшихся в условиях высоких давлений. В этих минералах коорди-национное число по кислороду для

алюминия меняется и имеет значения 4, 5, 6. Представлять интерес могут и исследования по допированию подобными элементами хризоберилла $[BeAl_2O_4]$, также относящегося к ромбо-дипирамидаль-ному классу.

Синтезированные к настоящему времени ВТСП-купраты обладают низкими значениями критического тока, что объясняется плохим пиннингом магнитных вихрей в объеме этих СП-материалов. Используются различные под-ходы (создание дефектов, границ зерен, упоря-доченность и т.д.) (Волошин и др., 2003; Казин и др., 2002; Перышков и др., 2002; Черно-плеков, 2003) для увеличения плотности кри-тического тока. Практически все природные минералы, с учетом условий их образования, в первую очередь термической истории, содер-жат в своем объеме разного рода и размера вклю-чения и дефекты. Для многих из них, являю-щихся многокомпонентными химическими соединениями, характерны такие свойства, как изоморфизм, нестехиометрия, переходы по-рядок-беспорядок, изотопное фракциони-рование, спиноподобный распад, двойниковани-е. Механическое полисинтетическое двойни-кование рудных и нерудных минералов является характерным признаком для пород из зон разломов разного ранга. Двойникование же в металлических кристаллах способствует возник-новению сверхпроводимости в окружающем двойниковую плоскость металле, концентрация же двойниковых плоскостей, при расстояниях между ними $< 100 \text{ \AA}$, способствует увеличению T_c (Хлюстикова и др., 1988). Это делает инте-ресным поиск сверхпроводящих фаз в породах, подвергшихся активной тектонической пере-работке.

Перечисленные выше особенности мине-ралов, в зависимости от условий формирования породы, слагающей то или иное геологическое тело, могут быть постоянными в объемах, исчисляемых кубическими километрами, но могут испытывать резкие изменения и на расстояниях мм – см. Кроме того, некоторые минералы, в отличие от керамик, обладают такими технологическими свойствами, как пластичность и ковкость, что, при наличии СП-свойств, может сделать их весьма перспек-тивными.

Наличие всех этих свойств у минералов позволяет надеяться на нахождение СП-сое-динений среди них, а исследования могут ока-зать помощь в целенаправленном улучшении технологических и электромагнитных характе-ристик ВТСП-материалов.

Выше мы обсуждали возможности сущест-вования СП-свойств у минералов земных пород. По мнению (Гинзбург, 1997), существование

сверхпроводимости в звездах и больших плане-тах не слишком велико. Однако, нельзя исключить наличия этого свойства у минералов из кометных ядер, астероидов, метеоритов и у частиц космической пыли из газово-пылевых облаков, что может привести к существованию у этих тел и частиц в космическом пространстве магнитных полей, благодаря незатухающим сверхпроводящим токам из-за эффекта Мейс-снера при взаимодействии с ранее существовавшими магнитными полями. Наличие магнитных полей у всех этих частиц и тел могло, например, вызвать быстрое комкование прото-планетного материала при формировании сол-нечной системы. С этих позиций интересным является изучение минеральных фаз из различных классов метеоритов и космической пыли на наличие СП-свойств.

Качественная проверка минералов на наличие ВТСП

Была собрана и изучена коллекция из 300 образцов, представленных различными магматическими породами, рудами, рудными концентратами, шлиховым материалом и т.д. Проведено ~4500 минералоопределений при $T_{кип} N_2 = 77.4$ К. Диагностика проводилась по эффекту левитации сверхпроводника, находящегося при $T < T_c$ в сильно неоднородном постоянном магнитном поле. Сборкой из обычного и РЗ магнитов было сформировано воронкообразное постоянное магнитное поле с напряженностью 3-4 Кэ, позволяющее получать этот эффект с помощью фрагмента (объемом ~0.5 см³) керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, ($T_c = 94$ К) при азотных температурах. Положительный результат среди исследованных минеральных фаз не получен.

Измерение динамической магнитной восприимчивости

Динамическую магнитную восприимчивость $\chi = \chi' - i\chi''$, как функцию температуры исследуемого образца, определяют с помощью установки, схема измерительного блока которой изображена на рис. 1.

Измерения проводились в переменном магнитном поле с применением дифференциальной схемы подключения приемных катушек ПК₁ и ПК₂. Исследуемый образец сначала охлаждали до температуры ~20 К. Затем, в процессе естественного нагревания образца, проводилось измерение магнитной восприимчивости.

Измерительный блок экспериментальной установки работает следующим образом. Во внешнюю возбуждающую катушку ВК, с последовательно соединенной нагрузкой, от генератора через усилитель подается переменный ток. Этот ток измеряется путем измерения падения напряжения на нагрузочном сопротивлении. Величина этого сопротивления имеет два значения – большое сопротивление на малый ток и, соответственно, на малое магнитное поле возбуждающей катушки и малое сопротивление на большое магнитное поле. Значение этих сопротивлений подбирается так, чтобы можно было менять напряженность поля в 10 раз. Температура измеряется с помощью двух датчиков (полупроводниковых или на основе термопар) T_1 и T_2 .

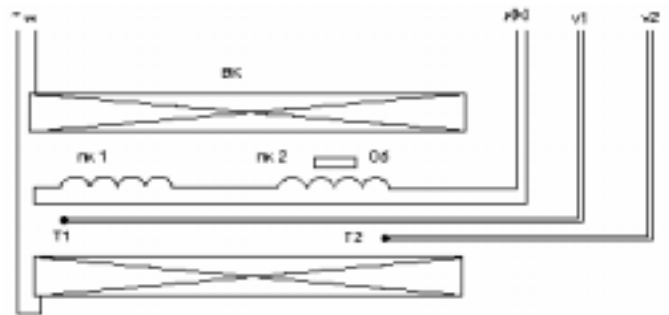


Рис. 1. Схема измерительного блока. ВК – возбуждающая катушка; ПК₁ и ПК₂ – приемные катушки; T₁ и T₂ – датчики температуры; Об – исследуемый образец; y(k) – выход приемных катушек; v₁ и v₂ – выход датчиков температуры; ~w – вход возбуждающей катушки.

Две внутренние приемные катушки ПК₁ и ПК₂ соединены встречно. Разностная э.д.с. от приемных катушек идет на вход двухканального фазочувствительного нановольтметра с высоким входным сопротивлением. Нановольтметр синхронизируется генератором и из принимаемого сигнала выделяет синусоидальные составляющие (основная частота): синфазную y_1 и противофазную y_2 . Эти составляющие, а также напряжения с термодатчиков регистрируются компьютером, с помощью которого производится обработка результатов эксперимента.

Калибровка измерительной системы проводилась следующим образом. Сначала проводили измерения с пустым держателем (без эталонного образца) в требуемом режиме (с заданной напряженностью магнитного поля и в заданном интервале температур). Было определено, что $y_1(d)$ и $y_2(d)$ держателя прямо

пропорциональны напряженности магнитного поля катушки ВК и, следовательно, току в этой катушке. Поэтому достаточно было проводить калибровку при одной напряженности поля. Затем в держатель помещали эталонный образец таким образом, чтобы его центр совпадал с центром одной из приемных катушек. Калибровку проводили по высококачественному эталонному образцу, изготовленному в форме цилиндра с отношением высоты к диаметру равным ~ 7 . Цилиндр помещался параллельно магнитному полю возбуждающей катушки ВК. Принималось, что при низкой температуре и слабом магнитном поле последнее полностью выталкивается из образца и объемная восприимчивость равна $\chi_2 = -1/(4\pi)$; $\chi_3 = 0$. Затем измеряли соответствующие напряжения $y_1(s)$ и $y_2(s)$ держателя с эталонным образцом. Определяли сигналы от образца

$$y_1(k) = y_1(s) - y_1(d); y_2(k) = y_2(s) - y_2(d).$$

Коэффициент пересчета определяли по формуле

$$K = VH_0/[4\pi\{(y_1(k)_2 + y_2(k)_2)\}^{1/2}(1-N)],$$

где V – объем образца, N – размагничивающий фактор (~ 0.03 для конкретного образца $YBa_2Cu_4O_8$, $T_c = 80$ К), H_0 – амплитуда переменного магнитного поля.

Фазовый сдвиг α (отставание тока в катушке ВК от напряжения на генераторе, по которому велась синхронизация нановольтметра) определяли по формуле

$$\operatorname{tg}\alpha = y_1(k)/y_2(k).$$

Фазовый сдвиг α получался равным около 8 град. и 30 град. (для большого и малого нагрузочных сопротивлений соответственно).

При проведении измерения произвольного образца аналогично получали сигналы $y_1(k)$ и $y_2(k)$, проводили пересчет с учетом фазового сдвига по формулам

$$y_{01}(k) = y_1(k)\cos\alpha - y_2(k)\sin\alpha;$$

$$y_{02}(k) = y_2(k)\cos\alpha + y_1(k)\sin\alpha$$

и определяли удельную восприимчивость по формулам

$$\chi_2 = y_{02}(k)K/(H_0m); \chi_3 = y_{01}(k)K/(H_0m),$$

где m – масса образца (мнимая χ_3 и вещественная χ_2 части меняются местами, так как принимается, что э.д.с. в приемных катушках ПК₁ и ПК₂ отстает на $\pi/2$ от мгновенной намагниченности образца).

Гарантированная чувствительность измерительной системы составляет 0.00002 см³/г. Поскольку исследовались смеси минералов, то, как показывают расчеты, для надежного обнаружения СП фазы, ее массовое содержание в

исследуемой смеси не должно быть менее 100 мг при общей массе смеси не менее 10 г.

Результаты исследований

В процессе экспериментальных исследований была измерена динамическая магнитная восприимчивость 41 образца (материал представлен поликристаллическими образцами и поликристаллическими полиминеральными агрегатами) при температурах от 20 К до 120 К и для некоторых образцов – до 300 К. Напряженность магнитного поля изменялась в пределах 1 – 10 эрстед. Проводились измерения восприимчивости смесей различных химических соединений, обладающих различными значениями магнитной восприимчивости. Очевидно, что получаемое в эксперименте значение магнитной восприимчивости будет зависеть от массового содержания в смеси того или иного магнетика. Как показывают расчеты, надежное определение в смеси магнетиков сверхпроводящей фазы возможно в случае, если ее массовое содержание составит не менее 1% массы исследуемого образца.

Халькозин – борнит

На рис. 2 и 3 представлена характерная температурная зависимость магнитной восприимчивости антиферромагнетика вблизи критической температуры T_N . Температура T_N – точка Нееля. При $T_N \sim 35$ К наблюдается переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Ход кривой восприимчивости в зависимости от температуры характерен для поликристаллического парамагнетика.

В интервале T от 40 К до 80 К восприимчивость парамагнетика подчиняется закону Кюри – Вейсса

$$\chi = C/(T - \theta)$$

Температура θ (по данным эксперимента) лежит в интервале от 49 ± 5 К.

Колумбит

Колумбит – типичный представитель антиферромагнетика. В исследуемом интервале температур зависимость $\chi(T)$ описывается законом Кюри – Вейсса. Это означает, что в данной области температур этот минерал проявляет себя как парамагнетик (антиферромагнетик в парамагнитной области). По значению $\chi(T)$ на графиках (рис.4, 5)

видно, что точка Нееля меньше 20 К. Величина обратная $\chi(T)$, в указанной на графиках области температур, описывается формулой

$$1/\chi = T/C - \lambda,$$

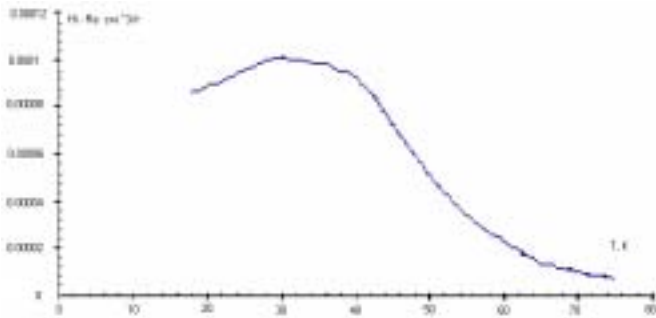


Рис. 2. Вещественная часть $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для халькозин – борнита. При $T > 40K$ – парамагнетик; при $T < 35 K$ – антиферромагнетик.

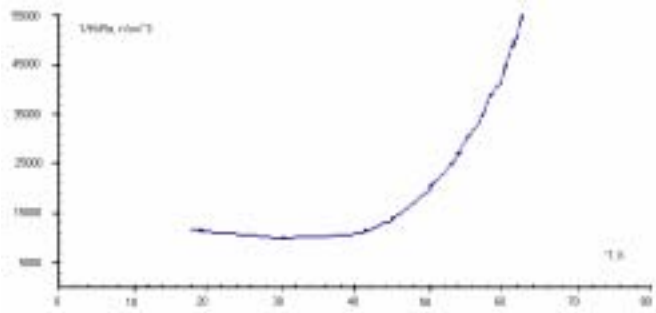


Рис. 3. Обратная температурная зависимость $1/\chi'(T)$ вещественной части динамической восприимчивости для халькозин – борнита

здесь $\lambda \equiv \theta/C$. По данным эксперимента имеем $\lambda = -4428.6 \text{ г/см}^3$ и $C = 0.007 \text{ К см}^3/\text{г}$. Отрицательное значение величины λ свидетельствует о том, что данный минерал в интервале температур от 20 К до 120 К обладает устойчивыми парамагнитными свойствами.

«Ренеит»

Исследованный образец представляет собой фрагмент метасоматической породы с рассеянной и прожилковой молибденит-рениитовой минерализацией с современных fumarолевых площадок активного вулкана, в дальнейшем условно называемый «рениитом».

В интервале температур превышающих 80 К образец, представляет собой парамагнетик. В температурном интервале ниже 80 К он ведет себя как антиферромагнетик (рис. 6). Переход в

антиферромагнитное состояние происходит при температуре $T \sim 60 \text{ К}$ (рис. 7).

На рис. 8 показан ход кривой мнимой части магнитной восприимчивости χ'' , характеризующей потери электромагнитной энергии в веществе. При T

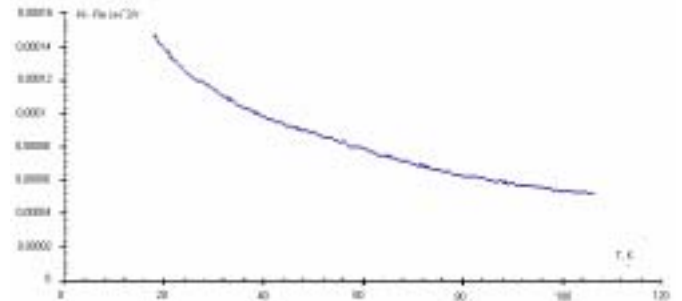


Рис. 4. Вещественная часть $\chi'(T)$ динамической восприимчивости для колумбита. В указанном интервале температур $\chi'(T)$ описывается законом Кюри – Вейсса.

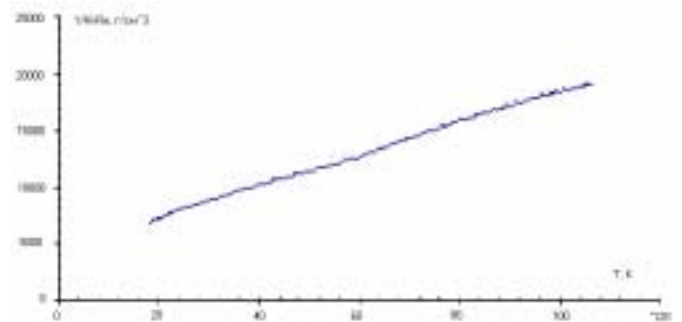


Рис. 5. Обратная температурная зависимость вещественной части динамической восприимчивости $1/\chi'(T)$ для колумбита.

$\sim 60 \text{ К}$ наблюдается резкий максимум. Это свидетельствует о значительном поглощении ЭМ энергии в интервале 50–70 К. Это значение температуры для данного минерала и будет точкой Нееля – температурой перехода от парамагнитного состояния к антиферромагнитному. По полученным экспериментальным данным этот образец относится к поликристаллическим антиферромагнетикам.

Астрофиллит

Графики температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости для астрофиллита представлены на рис. 9 и 10.

Для вещественной и мнимой частей магнитной восприимчивости замечен резкий максимум в районе $T \sim 31K - 34K$, что позволяет предполагать наличие сверхпроводящих свойств.

«Метеорит»

Исследуемый образец представлен поликристаллическим агрегатом железного метеорита.

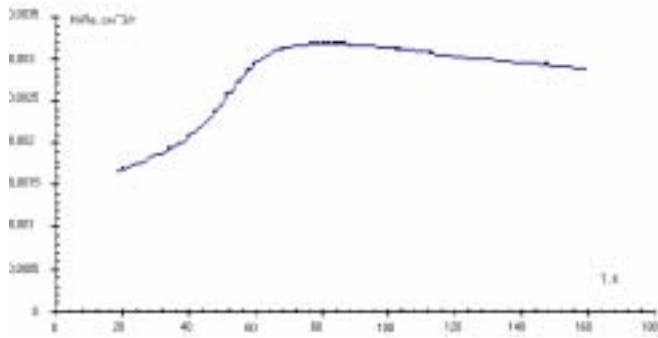


Рис. 6. Вещественная часть χ' (T) динамической восприимчивости для «рениита».

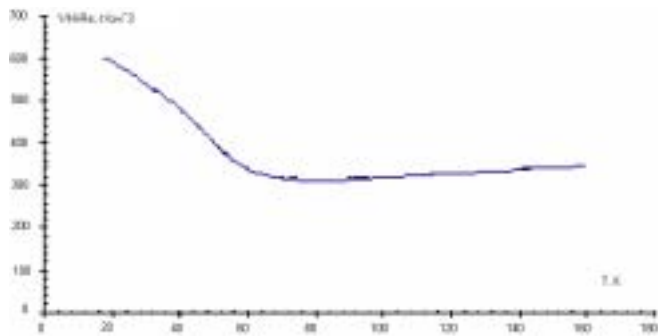


Рис. 7. Обратная температурная зависимость $1/\chi'$ (T) для «рениита».

Как видно на графиках (рис. 11), χ_2 и χ_3 практически не изменяются в интервале температур от 20К до 100К.

Турмалин

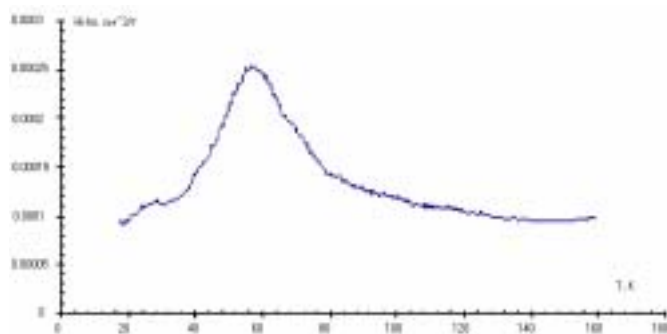


Рис. 8. Температурная зависимость мнимой части χ'' (T) динамической восприимчивости для «рениита».

На рис. 12, 13 видно, что отчетливо наблюдаются две области для χ_2 где данный минерал проявляет себя как парамагнетик: это область температур $T=125\text{К}-160\text{К}$ и область $T=22\text{К}-90\text{К}$. В этих областях зависимость χ' от температуры подчиняется закону Кюри – Вейсса. Как показывают расчеты, для высокотемпературной области постоянная C равна $0.209\text{К см}^3/\text{г}$ и параметр $\lambda=-624.71\text{ г}/\text{см}^3$. Для низкотемпературной области те же параметры имеют значения $C=0.043\text{ К см}^3/\text{г}$ и $\lambda=-2315\text{ г}/\text{см}^3$. Интересно отметить, что вблизи точки с $T \sim 110\text{ К}$ происходит переход минерала в антифер-

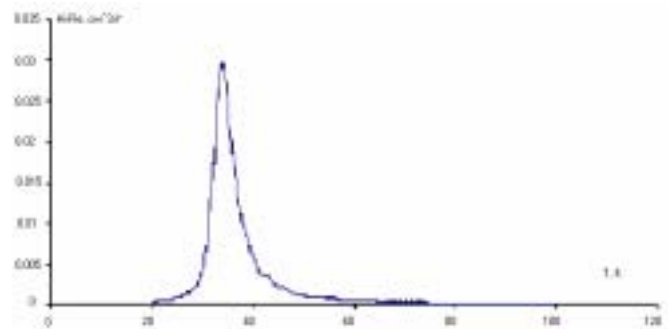


Рис. 9. Температурная зависимость вещественной части χ' (T) динамической восприимчивости для астрофиллита.

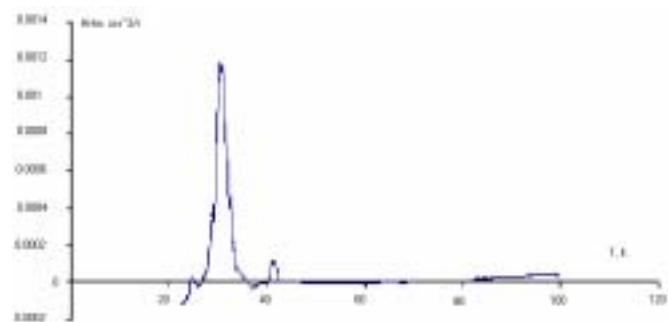


Рис. 10. Температурная зависимость мнимой части χ'' (T) динамической магнитной восприимчивости для астрофиллита

ромагнитное состояние, а затем при $T \sim 90\text{ К}$ обратно в парамагнитное. При этом, как свидетельствуют данные по мнимой составляющей магнитной восприимчивости χ_3 , в области температур $T \sim 90\text{К}-110\text{К}$ не происходит потерь электромагнитной энергии. Что, в общем, объяснимо, поскольку турмалин - хороший диэлектрик.

Выводы

1. Вышеприведенный обзор и первые экспериментальные данные позволяют полагать

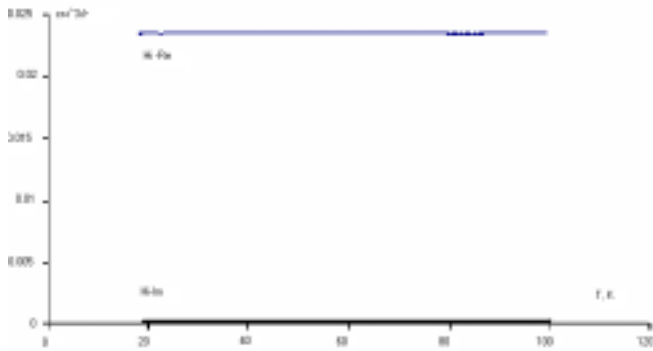


Рис. 11. Температурная зависимость вещественной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей динамической восприимчивости для агрегата железного метеорита.

реальными находки СП и ВТСП- фаз среди природных самородных элементов, интерметаллических соединений и более сложных, разно-образных химических соединений – **минералов.**

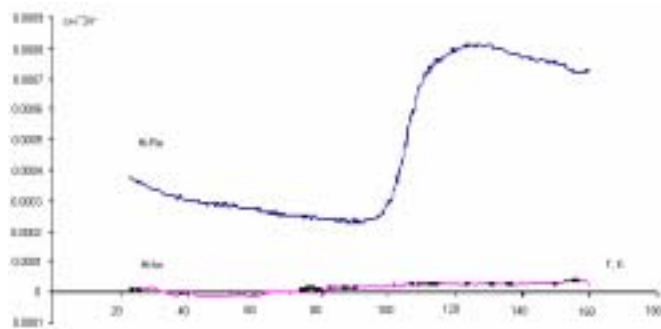


Рис. 12. Температурная зависимость вещественной $\chi'(T)$ и мнимой $\chi''(T)$ частей динамической восприимчивости для турмалина.

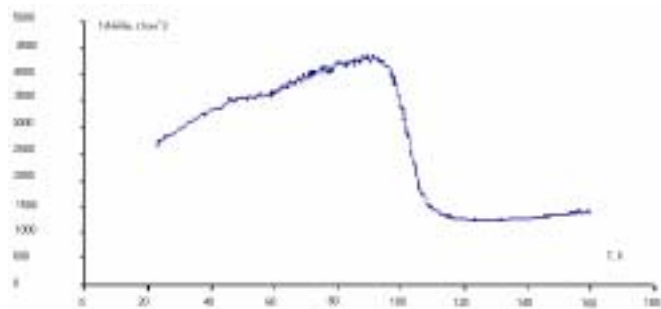


Рис. 13. Обратная температурная зависимость $1/\chi'(T)$ для турмалина.

2. Систематические экспериментальные исследования разнообразных минеральных видов с использованием влияния допирования, гидростатического и однонаправленного давлений возможно позволят выявить новые классы

веществ и структур, обладающих СП-свой-ствами в широком диапазоне условий.

3. Дальнейшие исследования образцов “ре-ниита” и астрофиллита позволят выявить ми-неральные фазы, обладающие СП-свойствами.

Благодарности. Авторы выражают свою признательность проректору по научной работе КГПУ проф. Е.Б. Весна за понимание и неформальную помощь в организации исследований, а также проф. Я. Г. Пономареву (МГУ, физфак) и проф. П. Е. Казину (МГУ, химфак) за помощь в изучении минералов.

Список литературы

Аксенов В.Л. Нейтронография купратных высокотемпературных сверхпроводников // Успехи физических наук. 2002. Т.172. № 6. С. 701-705.

Антипов Е.В., Путилин С.Н., Абакумов А.М. и др. Нейтронографические исследования структур сверхпроводников $HgBaCuO_{4+d}$ и $HgBa_2CuO_4F_d$ // Тез. докл. XIV Международного совещания по рентгенографии минералов. Санкт-Петербург, 1999. С. 159-160.

Аншуклова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.Е., Русаков А.П. ВТСП с эпикальными галогенами вместо кислорода // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 8. С. 887-892.

Беднорц И.Г., Мюллер К.А. Оксиды перовскитного типа – новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости // Успехи физических наук. 1988. Т. 156. С. 323–346.

Бобович Я.С. Сверхпроводимость купратов – взгляд на некоторые спектроскопические и структурно- химические аспекты проблемы // Успехи физических наук. 1997. Т. № 9. С. 977- 999.

Большое трещенное Толбачинское извержение / Отв. ред. С.А. Федотов. М.: Наука, 1984. 637 с.

Буздин А.И., Булаевский Л.Н. Органические сверхпроводники // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. № 3. С. 415-437.

Волошин И.Ф., Емельянов Д.А., Климовский С.О. и др. Влияние условий синтеза на свойства ртутьсодержащих сверхпроводящих купратов $Hg_{1-x}Pb_xBa_{2-y}Sr_yCa_2Cu_3)_8 + d$ // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 6. С. 779-782.

Гинзбург В.Л. Сверхпроводимость и сверхтекучесть (что удалось и чего не удалось сделать) // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 4. С. 429-454.

- Гинзбург В.Л.* Сверхпроводимость: позавчера, вчера, сегодня, завтра // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 6. С. 619-630.
- Диденко К.В., Перышков Д.В., Гудилин Е.А. и др.* Особенности локальной структуры квазикубических РЗЭ-бариевых купратов $Nd_{1+x}Ba_{2-x}(CuO_{0,97}Fe_{0,03}^{57})_3O_z$ ($x=0,06$) // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 3. С. 343-348.
- Елецкий А.В.* Эндоэдральные структуры // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 2. С. 113-142.
- Исюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусанов М.Г.* Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурных ферромагнетик/сверхпроводник // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 2. С. 119-154.
- Казин П.Е., Зайцев Д.Д., Третьяков Ю.Д.* Легирование сверхпроводящего материала на основе $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ РЗЭ- и Se-содержащими оксидами // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 3. С. 353-358.
- Казин П.Е., Карпов А.С., Третьяков Ю.Д., Янзен М.* Топохимические превращения в системе $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d} - SrSnO_3$ // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 5. С. 644-646.
- Кривовичев С.В.* Геометрия и энергия пятерной координации Cu^{2+} в природных и синтетических кислородных соединениях меди // Тез. докл. к IX съезду минералогического общества при РАН. Санкт-Петербург, 1999. С. 306-307.
- Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Ивановский А.Л.* Электронное строение трехкомпонентных борсодержащих фаз $YCrB_4$, Y_2ReB_6 и MgC_2B_2 // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 80-83.
- Овчинников С.П.* Экзотическая сверхпроводимость и магнетизм в рутенатах // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 1. С. 29-50.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 286 с.
- Перышков Д.В., Гудилин Е.А., Макарова М.В. и др.* Динамика катионного упорядочения в сверхпроводящей фазе $NbBa_2Cu_3O_7$ // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 491-493.
- Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Пресняков И.А. и др.* Локальная структура каркасных манганитов $B_6Mn_{24}O_{48}$ и $CaMn_7O_{12}$ // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 2. С. 207-212.
- Пономарев Я.Г.* Туннельная и андреевская спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 705-711.
- Силаев В.И., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н., Янулова А.А.* Экспериментальное моделирование образования иодосульфидов в природе // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 5. С. 662-665.
- Урусов В.С.* Принцип минимума структурной диссимметрии и его нарушение редкими новыми минералами // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 379 - 383.
- Фоминов Я.В., Куприянов М.Ю., Фейгельман М.В.* Комментарий к обзору Ю.А. Изюмова, Ю.Н. Прошина, М.Г. Хусейнова «Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник» // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 1. С. 113 - 115.
- Хлюстиков И.Н., Буздин А.И.* Локализованная сверхпроводимость в двойниковых металлических кристаллах // Успехи физических наук. 1988. Т. 135. № 1. С. 47-88.
- Черноплеков Н.А.* Состояние работ по сильноточной прикладной сверхпроводимости // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 716-722.
- Чесноков Б.В.* Ромбическая стабильность в симметричных распределениях кристаллов // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 532-533.
- Ципенюк Ю.М.* Физические основы сверхпроводимости. М.: Из-во МФТИ, 1996. 93 с.
- Шафрановский И.И., Шафрановский Г.И.* Законы согласованности симметрии и статистики минералов во Вселенной // Докл. РАН. 1990. Т. 315. № 1. С. 182 - 185.
- Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. 402 с.
- Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E. et al.* Superconductivity in diamond // Nature. 2004. V.428. P. 542-545.
- Eremets M., Nakagawa N., Mao H., Hemley K.* Superconductivity in boron // Science. 2001. V. 293. P. 272-274.
- Eremets M., Nakagawa N., Mao H., Hemley K.* Superconductivity in boron // Science. 2001. V. 293. P. 272-274.
- Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al.* Superconductivity at 39K in magnesium diboride // Nature. 2001. V. 410. P. 63-64.
- Shectman D., Dlech I., Gratias D., Cahn J.W.* Metallic phase with long range orientation order and no translational symmetry // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951-1953.
- Shimizu K., Kimura T., Furomoto S. et al.* Superconductivity in non-magnetic state of iron under pressure // Nature. 2001. V. 412. P. 316-318.

Shimitzu K., Ishikawa M., Tanao D. et al.
Superconductivity in compressed lithium at 20K // Nature. 2002. V. 419. P. 597–599.

Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T. New decagonal Al – Ni – Fe and Al – Ni – Co alloys prepared by liquid quenching // Mater Trans/ JIM. 1989. V. 30. P. 150 – 154.

Search of superconductive phases in minerals of rocks and ores of Kyril-Kamchatka Region

**G. P. Ponomarev^{1,2}, V. K. Pavlyukov², L. P. Anikin¹, R. L. Dunin-Barkovsky^{1,2},
V. I. Dyadin³, A. I. Abdyrachmanov⁴, V. M. Chubarov¹**

¹*Institute of Volkanology and Seismology FED RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006. e-mail: ponvol@mail.iks.ru*

²*Kamchatka state pedagogical University, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683032. e-mail: kaffiz@kamgpu.kamchatka.ru*

³*Experimental methodical seismological group, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006.*

⁴*Institute of seageology and geophysics FED RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, 693002*

The given article discusses the perspectives of superconductive phases in natural combination – **minerals**. The first results of dynamic magnetic receptivity measurements of some mineral phases are given in the article. This direction of investigation is considered necessary a perspective both for the search of superconductive phases and improvement of their superconductivity properties.