

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И РЕЛАКСАЦИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $GdBa_2Cu_3O_x$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НИЖЕ T_c

А.Г.Бадалян, П.Г.Баранов, В.И.Александров¹⁾,
М.А.Борик¹⁾, В.В.Осико¹⁾

В кристаллах, характеризующихся определенной концентрацией кислорода, обнаружены интенсивные сигналы магнитного резонанса (МР) при температуре ниже T_c . Исследовались условия наблюдения МР, а также релаксационные эффекты при повороте кристаллов в магнитном поле.

Техника ЭПР широко используется для исследования высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Известны работы по нерезонансному поглощению СВЧ в магнитном поле^{1,2}, по ЭПР Cu^{2+} в несверхпроводящей фазе в керамиках³. В настоящей работе методами микроволновой спектроскопии изучались монокристаллы $GdBa_2Cu_3O_x$ с различным содержанием кислорода. Кристаллы, в которых содержание кислорода было $x \geq 6,5$, являлись ВТСП с критическими температурами 50 К ($x \approx 6,5$) и 90 К ($x > 6,5$). Кристаллы с содержанием кислорода $x \approx 6,2$ были несверхпроводящими. Для кристаллов с $x \geq 6,5$ характерна орторомбическая симметрия.

Кристаллы выращивались из нестехиометрических расплавов, содержащих избыток оксидов меди и бария с использованием метода прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере с последующей термообработкой полученных плавлением блоков при температурах 700–900°C на воздухе⁴. Типичные размеры кристаллов $3 \times 3 \times 0,05$ мм. Состав и качество кристаллов контролировались с помощью рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа. Для исследований использовался ЭПР-спектрометр 3-х см диапазона, температура образца могла устанавливаться в интервале 3,5–300 К.

Для некоторых образцов, имеющих $T_c = 90$ К был обнаружен МР при температуре ниже 50 К. Линия МР имеет ширину (ΔH) 600–700 Э и g -фактор 2,2. Ее интенсивность возрастает с понижением температуры.

Для наблюдаемого сигнала характерна большая интенсивность при очень малых размерах образца для диапазона СВЧ 9 ГГц. По нашим оценкам, концентрация центров МР в образце должна быть порядка 10^{21} см^{-3} . Такую большую величину концентрации нельзя объяснить наличием неконтролируемой примеси в исходных реактивах. То есть природа сигнала МР должна быть связана с ионами основной решетки, скорее всего меди или кислорода, причем ширина линии определяется, по-видимому, в основном спин-спиновыми взаимодействиями.

Было установлено, что сигнал МР появляется в кристаллах, обедненных кислородом. МР наблюдается для всех кристаллов, имеющих $T_c = 50$ К, причем в этом случае наблюдается не только температурная зависимость интенсивности линии, но и ширины. В кристаллах с $T_c = 90$ К температурная зависимость ширины линии маскируется сильным крипом магнитного потока. Для несверхпроводящих кристаллов ($x \approx 6,3$) сигнала МР не было обнаружено. МР перестает наблюдаться в кристаллах с $T_c = 90$ К после их дополнительного насыщения кислородом. Таким образом, МР наблюдается только тогда, когда кристалл находится в сверхпроводящем состоянии, причем содержание кислорода в нем не должно достигать предельно высоких значений.

На рис. 1а показан сигнал МР для кристалла с $T_c = 50$ К. На рис. 1б,в показаны температурные зависимости ширины линии ΔH и g -фактора. Видно, что линии сужаются при понижении температуры от 30 К к 13 К, затем ширина линии практически постоянна в области 13–9 К.

¹⁾ Институт общей физики АН СССР, Москва.

и скачком увеличивается при $8 < T < 9$ К. Практически постоянные выше 9 К g -факторы, изменяются скачком при понижении температуры. Этот скачок может быть связан с магнитным упорядочением. Следует отметить то, что в этой температурной области наблюдались аномалии при изучении мюонного резонанса ⁵ и ядерной спин-решеточной релаксации ⁶ на сверхпроводящих образцах с обедненным содержанием кислорода. Следует также подчеркнуть анизотропию МР. Из угловой зависимости одиночной линии МР видно, что центр ориентирован вдоль оси c .

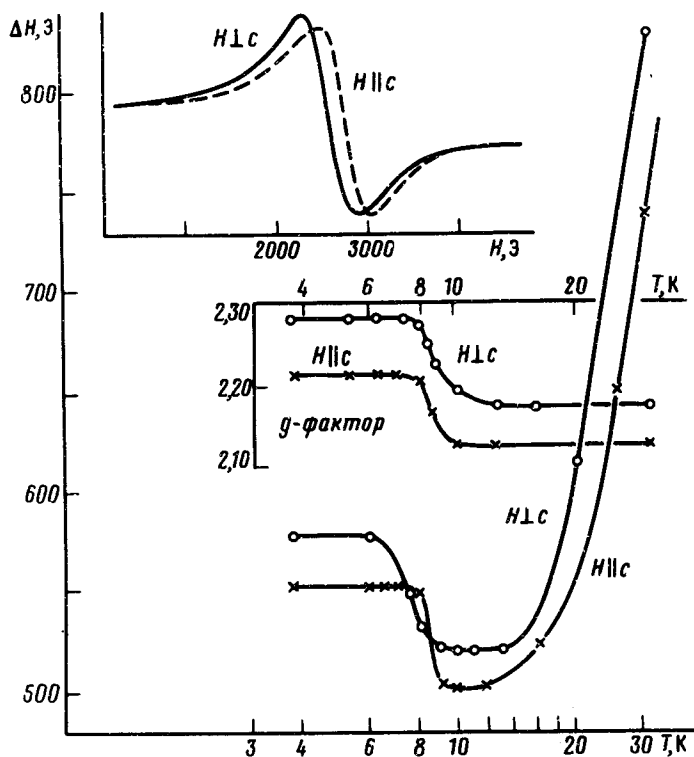


Рис. 1. Спектр МР для монокристалла $GdBa_2Cu_3O_x$: а — $T_c = 50$ К, $\nu = 9$ ГГц, $T = 13$ К; б — температурная зависимость ширины линии ΔH и g -фактора — в

На рис. 2а представлена температурная зависимость интегральной интенсивности сигналов МР для образцов с $T_c = 50$ и 90 К. Видно, что интенсивность сигнала при понижении температуры растет одинаково для образцов с разными T_c . Причем, выше 15 К интенсивность МР растет быстрее, чем в соответствии с фактором Больцмана, который показан на рисунке в виде зависимости $1/T$. Ниже 6 К сигнал МР насыщается.

На рис. 2б показана схема структуры ВТСП иттриевого типа. Большие кружки обозначают ионы меди $Cu-I$, черные точки — ионы кислорода, непосредственно связанные с этими ионами меди. Случаи 1 и 2 соответствуют содержанию кислорода $6 < x \leq 6,5$, случай 3 — содержанию кислорода $6,5 < x < 7$. Мы полагаем, что МР наблюдается в тех кристаллах, в которых существует структура типа 2. Это могут быть кристаллы, имеющие $T_c = 50$ К или те кристаллы, имеющие $T_c = 90$ К, у которых связи не полностью насыщены кислородом. Важно то, что МР наблюдается только тогда, когда кристалл находится в сверхпроводящем состоянии. По-видимому, МР связан с теми электронами, которые локализовались на дефектах раньше, чем нашли себе пару, и не наблюдается тогда, когда все электроны, способные образовать пары, спариваются.

В кристаллах, имеющих $T_c = 90$ К, ниже T_c наблюдалось искажение формы линии МР, связанное с крипом магнитного потока. Для кристаллов с $T_c = 50$ К крип магнитного потока значительно слабее, и эффекты искажения формы линии при изменении магнитного поля практически не наблюдаются. Было обнаружено, что при быстром повороте образца в постоянном магнитном поле, величина которого должна быть не менее резонансного значения, происходит значительное уменьшение амплитуды сигнала МР и искажение его формы. На рис. 3а показан сигнал МР, зарегистрированный при 18 К в ориентации $\mathbf{H} \perp c$, охлажденный в этой же ориентации. После поворота кристалла на 90° , то есть в ориентацию $\mathbf{H} \parallel c$, вначале наблюдается линия 1, а затем сигнал увеличивается, и через несколько минут приобретает форму 2. Для $\mathbf{H} \parallel c$ был обнаружен сильный гистерезис при обратной развертке магнитного поля. Кроме того, форма и ширина линии МР для $\mathbf{H} \parallel c$ существенно зависит от начала развертки внешнего магнитного поля при прямой записи сигнала: с приближением начала развертки к резонансному значению сигнал сужается и сдвигается в сторону больших магнитных полей.

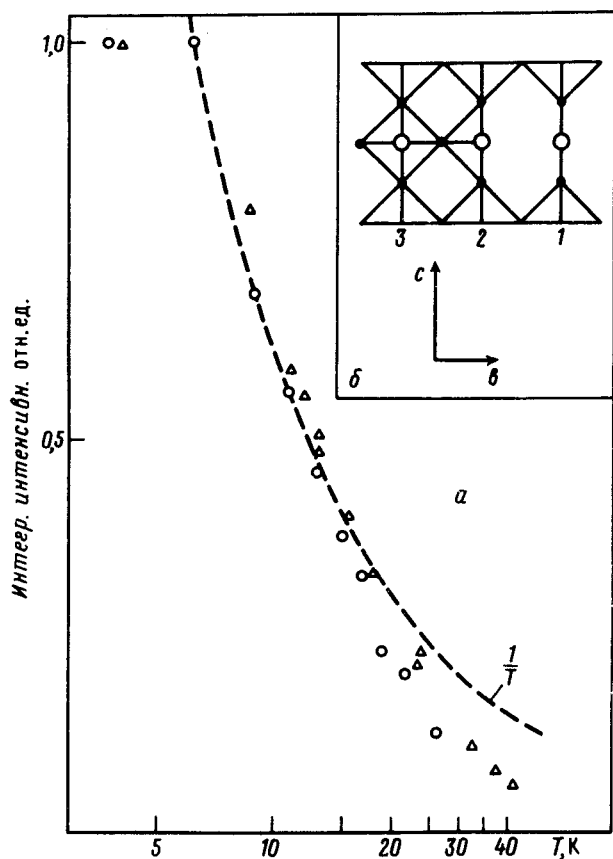


Рис. 2. а — Температурная зависимость интегральной интенсивности МР для монокристаллов с $T_c = 50$ К (кружки) и $T_c = 90$ К (треугольники); б — схема итриевого ВТСП, кружки — $\text{Cu}-1$, точки — O^{2-} , 1, 2 соответствуют $6 < x \leq 6,5$, 3 — $6,5 < x < 7$

На рис. 3б показана релаксация сигнала МР после поворота кристалла во внешнем магнитном поле 5 кЭ в течение 20 с на 360° . При этом кристалл находится в ориентации $\mathbf{H} \perp c$. Видно, что время восстановления сигнала зависит от температуры кристалла. Для быстрого и полного восстановления первоначального сигнала МР необходимо нагреть кристалл до температуры порядка $T_c = 90$ К и снова охладить. Следует отметить, что в отличие от экспериментов по наблюдению релаксации магнитного момента по измерениям СВЧ поглощения и намагниченности, в нашем случае релаксация магнитного момента впервые наблюдается по регистрации сигнала МР.

Таким образом, МР наблюдается в сверхпроводящей фазе в кристаллах с $T_c = 50$ К, то есть является характеристикой этой фазы. Сигнал МР в кристаллах с $T_c = 90$ К обусловлен при-

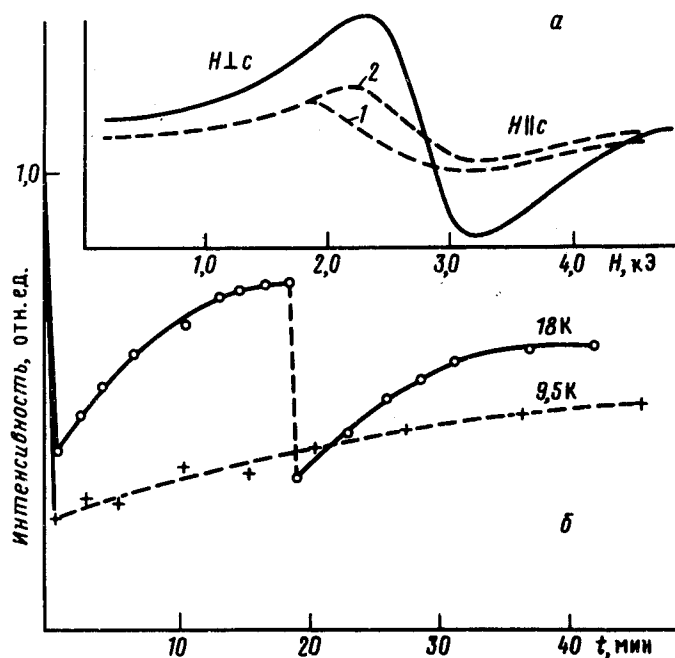


Рис. 3. *a* – Спектры МР для монокристалла $GdBa_2Cu_3O_x$, $T_c = 90$ К; *б* – релаксация сигнала МР после поворота кристалла на 360° в магнитном поле 5 кЭ для двух температур. Для 18 К показаны два поворота

месью фазы $T_c = 50$ К, при этом вихревые локальные поля уширяют сигнал МР, а из-за пиннинга и депиннинга этих вихревых полей возникают релаксационные и гистерезисные явления.

Литература

1. Богачев С.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 166.
2. Blazey K.W. et al. Physica C, 1988, 153–156, 56.
3. Bhat S.V. et al. J. Phys. C, 1987, 20, L559.
4. Борик М.А. и др. В сб.: Проблемы кристаллографии. М.: Наука, 1987, с. 165.
5. Nishida N. et al. J. Phys. Soc. Jap., 1988, 57, 597.
6. Imai T. et al. J. Phys. Soc. Jap., 1988, 57, 1771.

Физико-технический институт им А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 апреля 1989 г.