

02;05;09;12

Электронно-парамагнитный резонанс в кристаллах BSCCO (2212), легированных марганцем

© В.Ф. Мастеров, Н.М. Шибанова, К.Ф. Штельмах

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 14 октября 1996 г.)

Сравниваются спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) нелегированных кристаллов BSCCO (2212) и легированных марганцем (номинальный состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, где $x = 0.1$).

В работе [1,2] сообщалось об аномальном поведении микроволнового поглощения в слоистых кристаллах BSCCO (2212), легированных марганцем, в нулевом магнитном поле. Аномалии проявляются в периодическом изменении добротности СВЧ резонатора во времени с частотой 1–2 Гц в нулевом магнитном поле. Мы сделали предположение о том, что эти "нулевые колебания" добротности обусловлены самоорганизацией одинаковых джозефсоновских переходов в поле стоячей электромагнитной волны в СВЧ резонаторе. Необходимо подчеркнуть, что указанный эффект наблюдается только в кристаллах BSCCO (2212), легированных марганцем. Это позволяет предположить, что Mn способствует формированию более совершенной кристаллической структуры монокристаллов Bi системы 2212, в которых взаимодействие джозефсоновских переходов в поле электромагнитной волны определяется характером модуляции структуры 2212 [3].

В настоящей работе предпринята попытка определения марганца методом ЭПР. Полученные результаты указывают на некоторые изменения в спектре ЭПР ионов Cu^{2+} , но спектр ионов Mn^{2+} при этом обнаружен не был.

Образцы BSCCO (2212) получались при расчете инградиентов на состав $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ при $x = 0$ и 0.8 методом спонтанной кристаллизации, описанным ранее в работе [2]. Для обоих образцов (нелегированного и легированного марганцем) критическая температура равнялась 80 К. Измерения микроволнового поглощения проводились на спектрометре ER 220 D фирмы "Bruker" в интервале температур 3.7–100 К; спектры ЭПР снимались при $T = 50$ К. О возможности наблюдения ЭПР при температуре ниже T_c в системе BSCCO (2212) сообщалось в работе [4].

На рис. 1 приведены зависимости микроволнового поглощения от времени в нулевом магнитном поле для нелегированного и легированного марганцем кристаллов BSCCO (2212). Как видно из рисунка, "нулевые колебания" добротности СВЧ резонатора наблюдаются только для легированного кристалла.

Естественно предположить, что марганец замещает атомы меди в кристаллической решетке Bi системы и имеет зарядовое состояние Mn^{2+} (электронная конфигурация $3d^5$), которое легко обнаруживается методом ЭПР, если волновые функции d -состояний этого иона

локализованы. При этом спектр ЭПР иона Mn^{2+} представляет собой шесть линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием $3d$ -электронов с магнитным моментом ядра ^{55}Mn , имеющего спин $I = 5/2$, или при высоких концентрациях магнитных центров — широкую (до 400 Гс) линию с g -фактором, близким к 2.00.

В качестве примера на рис. 2 приведены спектры ЭПР кристаллов $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_y$, полученные при температуре 50 К. Как видно из рисунка, в обоих кристаллах основу спектров составляют линии, обусловленные ионами Cu^{2+} . Эти спектры наблюдаются практически во всех высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) на основе сложных оксидов меди и обусловлены присутствием дефектов в ближайшем окружении атомов меди (нарушенной электронной структуры в связях O–Cu–O [5]) в кристаллической решетке ВТСП. Кроме того, в кристалле могут образовываться области с дефицитом кислорода, в которых ионы Cu^{2+} локализованы и могут давать ЭПР сигнал. Чем совершеннее структура сверхпроводника, тем меньше интенсивность спектра ЭПР ионов Cu^{2+} . Это обусловлено тем, что в кристалле ВТСП $3d$ -состояния меди образуют энергетическую зону, при этом d -функции делокализуются, что в свою очередь приводит к резкому увеличению скорости спин-решеточной релаксации, и, как следствие, спектр ЭПР становится не наблюдаемым.

Линии X, Y, Z в спектрах, приводимых на рис. 2, не могут быть отнесены к линиям сверхтонкой структуры

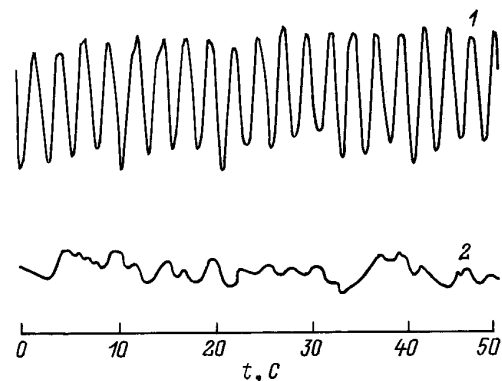


Рис. 1. Зависимость микроволнового поглощения от времени при $H = 0$ в кристаллах BSCCO:Mn (1) и BSCCO (2), $T = 4$ К.

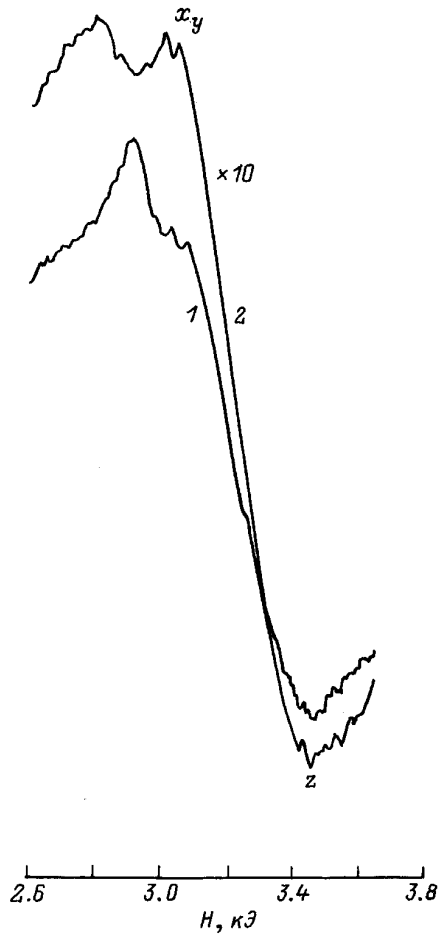


Рис. 2. Спектр ЭПР кристаллов BSCCO (1) и BSCCO:Mn (2) при $T = 50$ К. Спектр 2 увеличен в 10 раз.

иона Mn^{2+} , поскольку наблюдается и в нелегированных марганцем кристаллах. Не обнаружена и уширенная линия ионов Mn^{2+} , которая могла бы быть обусловлена сильным спин-спиновым взаимодействием ионов Mn^{2+} между собой и с ионами Cu^{2+} , поскольку анализ высокополевой части спектров обоих образцов показывает их полную идентичность. Тем не менее сравнение двух спектров, приведенных на рисунке, позволяет отметить следующие особенности: 1) интенсивность спектра ЭПР ионов Cu^{2+} в кристалле BSCCO:Mn почти на порядок величины меньше, чем в нелегированном; 2) низкополевые части спектров значительно различаются. Анализ низкополевой части спектра позволяет предположить, что он представляет собой наложение двух изотропных линий с различными значениями g -фактора (представление спектров, приведенных на рис. 2, как анизотропных приводит к значению g , определенному по высокополевому экстремуму, меньшему двух, что противоречит электронной структуре иона Cu^{2+} , для которой всегда $g > 2$ из-за отрицательного значения константы спин-орбитальной связи). При этом наиболее интенсивная линия имеет $g = 2.07 \pm 0.01$ и ширину скола 600 Э, а менее интенсивная имеет $g = 2.26$ в нелегированном кристалле и $g = 2.34$ в кристалле BSCCO:Mn.

Ранее в BSCCO (2212) и (2223) наблюдалась широкая анизотропная линия с $g = 2.226-2.25$ при комнатной температуре [4,5]. Авторы работы [5] приписали этот сигнал ионам меди, расположенным в пирамидальных (по кислороду) плоскостях CuO_2 . Отметим, что эти плоскости одинаковы для обеих фаз, приведенных выше. В работе [4] отмечалось, что g -фактор изотропной линии уменьшался при понижении температуры. Поскольку мы снимали спектры при низкой температуре, то вполне вероятно, что изотропная линия с $g = 2.07$ соответствует одиночным ионам Cu^{2+} в плоскостях CuO_2 с дефицитом кислорода в ближайшем окружении. Что касается линии с $g = 2.26$ в нелегированном кристалле, то она может быть обусловлена ионами Cu^{2+} в разупорядоченных по кислороду областях кристалла. При этом между ионами возникает обменное взаимодействие, приводящее к появлению дополнительного внутреннего магнитного поля и в конечном счете к сдвигу эффективного g -фактора. Введение марганца с большим спином $S = 5/2$ (у ионов меди $S = 1/2$) приводит к увеличению внутреннего магнитного поля и, как следствие, к увеличению эффективного g -фактора до 2.34. Это может служить определенным подтверждением того, что марганец действительно замещает атомы меди в плоскостях CuO_2 решетки. Уменьшение интенсивности спектра ионов Cu^{2+} в кристалле, легированном марганцем, может быть обусловлено меньшим дефицитом кислорода в кристалле, т. е. более совершенной его структурой, как в отношении одиночных ионов Cu^{2+} , так и в отношении образования дефектных по кислороду областей.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что введение марганца в Вi систему 2212 приводит к росту более совершенной кристаллической структуры. Это в свою очередь приводит к появлению большого числа одинаковых внутренних джозефсоновских переходов и появлению "нулевых колебаний" добротности СВЧ резонатора, представленных на рис. 1.

Отсутствие спектра ионов Mn^{2+} , очевидно, связано с тем, что $3d$ -состояния этого иона попадают в $3d$ -зону кристалла BSCCO (2212).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 96-03-3215).

Список литературы

- [1] *Мастеров В.Ф.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 8. С. 13.
- [2] *Masterov V.F., Likholt I.L., Shibanova N.M.* // *Semicond. Sci. Technol.* 1993. Vol. 6. P. 593.
- [3] *Onoda M., Yamamoto A., Takayama-Muromachi E., Takekawa S.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 27. N 5. P. L833.
- [4] *Hayashi Y., Sako S., Fukui M.* et al. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 28. N 9. P. L1531.
- [5] *Левин А.А., Смолин Ю.И., Шенелев Ю.Ф.* и др. // *ФТТ.* 1993. Т. 35. Вып. 8. С. 2170.
- [6] *Tagaya K., Fukuoka N., Nakanishi S.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 29. N 5. P. 868.
- [7] *Hayashi Y., Fukui M., Sasakura et al.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 28. N 5. P. L759.