Письма в ЖЭТФ, том 90, вып. 3, с. 222 – 226 © 2009 г. 10 августа

Обнаружение вихревых возмущений в кристалле $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ при температурах выше критической с помощью ЭПР поверхностного слоя

Ю. И. Таланов[1)], *Л. Ф. Салахутдинов, Е. Джианнини**[2)], *Р. И. Хасанов*[+]

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН, 420029 Казань, Россия

**Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, 1211 Geneva, Switzerland*

+Paul Scherrer Institut, Laboratory for Muon-Spin Spectroscopy, 5232 Villigen, Switzerland

Поступила в редакцию 26 июня 2009 г.

При исследовании локальных магнитных полей на поверхности монокристалла $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ с помощью электронного парамагнитного резонансного (ЭПР) зонда обнаружены возмущения вихревого типа при температурах как ниже, так и выше критической. ЭПР зондом служил тонкий слой органического радикала дифенил-пикрилгидразила, нанесенного на поверхность кристалла. Узкий сигнал ЭПР позволил обнаружить слабые искажения магнитного поля, возникающие при $T \gtrsim T_c$. Анализ температурных зависимостей резонансного поля и ширины линии ЭПР дает основание для предположения о вихревой природе магнитных возбуждений в этой области температур.

PACS: 74.25.–q, 74.72.Hs

Один из активно обсуждаемых в настоящее время сценариев перехода высокотемпературного сверхпроводящего (ВТСП) материала из сверхпроводящего состояния в нормальное заключается в разрушении дальнодействующей фазовой когерентности в системе спаренных электронов при сохранении локальных пар и щели в энергетическом спектре (см., например, [1]). Механизм такого разрушения состоит в возникновении и движении вихревых образований [2, 3]. Таким образом предполагается, что наличие вихрей является неотъемлемой составляющей псевдощелевого состояния выше критической температуры T_c. Обнаружение во многих купратных сверхпроводниках при $T > T_c$ эффекта Нернста большой величины [1, 4, 5], каковой обычно наблюдается в сверхпроводящем состоянии и связывается с движением вихрей [6], представляется авторами этих работ как прямое доказательство вихревого состояния в этой области температур. Однако есть и немало противников этой точки зрения, которые выдвигают альтернативные безвихревые способы объяснения большого эффекта Нернста при $T > T_c$ [7 – 9].

Цель настоящей работы заключается в определении магнитного состояния высокотемпературного сверхпроводника $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ в области температур выше критической. Для обнаружения возможных вихревых образований и связанных с ними неоднородностей магнитного поля в окрестностях исследуемого объекта мы используем метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) слоя парамагнитного вещества, нанесенного на поверхность образца. ЭПР является весьма эффективным инструментом для изучения локальных искажений магнитного поля любыми магнитными объектами, в том числе – и вихревыми образованиями. Его разрешающая способность обратно-пропорциональна ширине сигнала ЭПР. Поэтому использование в качестве локальных зондов парамагнитных ионов, внедренных в кристаллическую решетку исследуемого материала, существенно ограничено из-за большой исходной ширины их ЭПР сигнала.

Для повышения разрешающей способности используется метод нанесения парамагнитного вещества с узким сигналом ЭПР на поверхность объекта исследования. Этот метод был предложен в 1989 г. А. Дульчичем с соавторами для исследования распределения магнитного поля вихревой решетки, возникающей в ВТСП материалах при переходе в сверхпроводящее состояние [10]. В качестве "чувствительного элемента" (то есть парамагнитного зонда) обычно используется какое-либо органическое соединение, содержащее свободные радикалы (то есть неспаренные спиновые моменты). Такие вещества обладают очень узким сигналом ЭПР, около 1 Э, и g-фактором, близким к g-фактору свободного электрона $g \simeq 2.00$.

[1)]e-mail: talanov@kfti.knc.ru
[2)]E. Giannini.

Исследованные нами монокристаллы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ были выращены в Женевском университете (Швейцария) методом зонной плавки с последующим отжигом в атмосфере кислорода при температуре 500 °C и давлении 20 бар в течении 50 ч. Подробности процедуры можно найти в работе [11]. Примерные размеры кристаллов $1.5 \times 1.5 \times 0.1$ мм. Определенный по температурной зависимости высокочастотной магнитной восприимчивости переход в сверхпроводящее состояние в нулевом магнитном поле лежит в интервале $109.5 \div 111$ K.

На поверхность большой плоскости кристалла, соответствующей кристаллографической плоскости ab, наносился слой дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Исходно ширина его линии ЭПР составляет ~ 1.5 Э, а резонансное поле на рабочей частоте спектрометра 9.3 ГГц – около 3300 Э ($g = 2.0036$), форма линии – лоренцева. Слой ДФПГ необходимой толщины получался путем нанесения его раствора в бензоле на поверхность сверхпроводника с последующим испарением. Толщина полученного таким образом слоя составляла $100 \div 300$ нм. На толщину парамагнитного слоя накладываются определенные ограничения. С одной стороны, она не должна существенно превышать предполагаемый пространственный масштаб неоднородностей магнитного поля. Иначе основной вклад в сигнал ЭПР будет давать большая часть слоя ДФПГ, удаленная от поверхности сверхпроводника и потому не испытывающая воздействие мелкомасштабных вариаций поля. Период вихревой решетки в поле 3000 Э (при $T < T_c$) примерно равняется 80 нм. С другой стороны, уменьшение толщины слоя до величины меньше 100 нм ослабляет сигнал настолько, что его анализ затрудняется, а величина ошибки возрастает. Оптимальным для обнаружения вихревых возбуждения является слой парамагнетика толщиной $150 \div 200$ нм.

Для детектирования сигналов ЭПР использовался стандартный спектрометр BER-418S (“Bruker”), работающий на частоте 9.3 ГГц, с модуляцией поля 100 кГц. Вместе с кристаллом $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ в резонатор спектрометра помещался небольшой кристалл LiF, содержащий дендриты металлического лития высокой чистоты, диаметром около 10 мкм. Очень узкий сигнал парамагнитного резонанса электронов проводимости (ЭП) лития с шириной ~ 0.1 Э и $g = 2.00226$ использовался в качестве репера для точного определения положения сигнала ЭПР от слоя ДФПГ, нанесенного на сверхпроводник.

На рис.1 приведены спектры ЭПР, записанные при разных температурах. Видно, что при понижении температуры узкий сигнал ЭП лития, имеющий форму линии Дайсона, сохраняет ширину и положение по полю ($H_r(\mathrm{Li}) = 3329.3$ Э) неизменными. Только амплитуда сигнала при этом уменьшается вследствие уменьшения глубины скин-слоя. В отличие от Li более широкий сигнал ДФПГ, наблюдаемый в более низких полях, испытывает кардинальные изменения с понижением температуры: он смещается в сторону высоких полей и уширяется. Деформации сигнала ЭПР поверхностного парамагнитного слоя при переходе образца в сверхпроводящее состояние описаны во многих публикациях, посвященных исследованиям вихревой системы ВТСП материалов “методом ЭПР-декорирования” (см., например, [10, 12, 13]). Эти изменения в спектре ЭПР обусловлены искажениями магнитного поля на поверхности сверхпроводника и связаны с тремя эффектами. 1) Мейсснеровское экранирование приводит к выталкиванию поля из образца и потому увеличивает напряженность поля вне его. 2) Возникновение вихревой решетки создает пространственно-неоднородное распределение поля как внутри сверхпроводника [14], так и непосредственно у его поверхности [13]. При этом средняя величина поля на сверхпроводнике оказывается несколько ниже, чем у внешнего приложенного, а пространственный масштаб неоднородности поля равняется расстоянию между вихрями. 3) Неоднородное распределение вихрей по образцу, которое возникает при любых вариациях поля вследст-

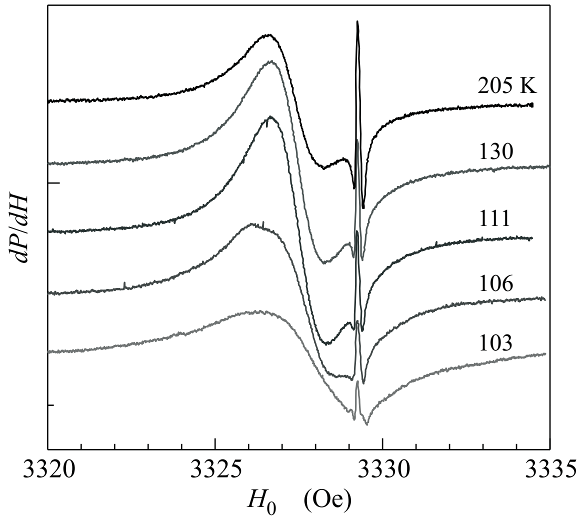

Рис.1. Изменение спектра ЭПР слоя ДФПГ, нанесенного на монокристалл $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, с понижением температуры. Узкий асимметричный сигнал дайсоновской формы от электронов проводимости дендритов металлического лития в кристалле LiF с $H_r = 3329.3$ Э служит для точного отсчета смещения сигнала ДФПГ (широкий сигнал)

вие пиннинга вихрей на различных дефектах структуры, приводит к образованию градиентов поля на пространственных участках, сравнимых с размерами образца. При этом средняя величина поля может быть как меньше, так и больше внешнего, в зависимости от направления его изменения (то есть в сторону увеличения или уменьшения).

Перечисленные искажения поля отражаются на параметрах спектра ЭПР поверхностного парамагнитного слоя следующим образом. Ослабление напряженности поля приводит к сдвигу сигнала вверх по полю, а увеличение – к сдвигу вниз. Пространственные вариации напряженности поля у поверхности сверхпроводника вызывают уширение сигнала ЭПР, так как разные части парамагнитного слоя оказываются в разных по величине полях при одном и том же внешнем.

На рис.2 представлены температурные зависимости резонансного поля слоя ДФПГ, нанесенного на поверхность кристалла $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, для двух ориентаций в магнитном поле, $H_r^{\parallel}(T)$ и $H_r^{\perp}(T)$. Для сравнения на этот же график нанесена аналогичная зависимость $H_{r0}(T)$ для ДФПГ, осажденного на кварцевую пластину. В этом случае спектр ЭПР полностью совпадает со спектром исходного кристалла ДФПГ, он не зависит от температуры и от ориентации пленки в магнитном поле. Что касается положения сигнала от ДФПГ на сверхпроводящем образце, оно заметно отличается от такового для "свободного" (то есть, не связанного со сверхпроводником) парамагнетика и меняется с изменением ориентации и температуры. В перпендикулярной ориентации, когда внешнее поле направлено по нормали к плоскости ab кристалла ($H\|c$), при высокой температуре ($T > 150$ К) $H_r^{\perp}$ больше, чем H_{r0} примерно на 1 Э (с учетом разности частот). С понижением температуры, при $T \lesssim 140$ К, сигнал ЭПР начинает заметно сдвигаться в сторону высоких полей, и это смещение происходит тем быстрее, чем ближе T к T_c. В области ниже критической температуры смещение сигнала происходит с очень большой скоростью, ~ 0.2 Э/К. Известно (см. например работы [13, 15]), что в ориентации $\mathbf{H}\|c$ распределение поля над базисной плоскостью сверхпроводящего кристалла определяется вариациями поля внутри вихревой решетки, а также градиентами поверхностной плотности вихрей. В случае увеличивающегося внешнего поля (а именно такое направление развертки поля использовалось нами при регистрации спектра ЭПР) оба эти источника искажения поля приводят к его ослаблению у поверхности образца. С понижением температуры оба эти вклада в ослабление поля быстро увеличиваются, приводя к все большему сдвигу сигнала в высокие поля. Таким образом, сдвиг $\Delta H_r^{\perp}(T)$ при $T \le T_c$ однозначно связан с появлением вихрей и изменением градиентов их плотности. Тот факт, что зависимость $H_r^{\perp}(T)$ имеет свое продолжение при температурах выше критической, может служить основанием для предположения о возможности существования вихрей и в этой области температур.

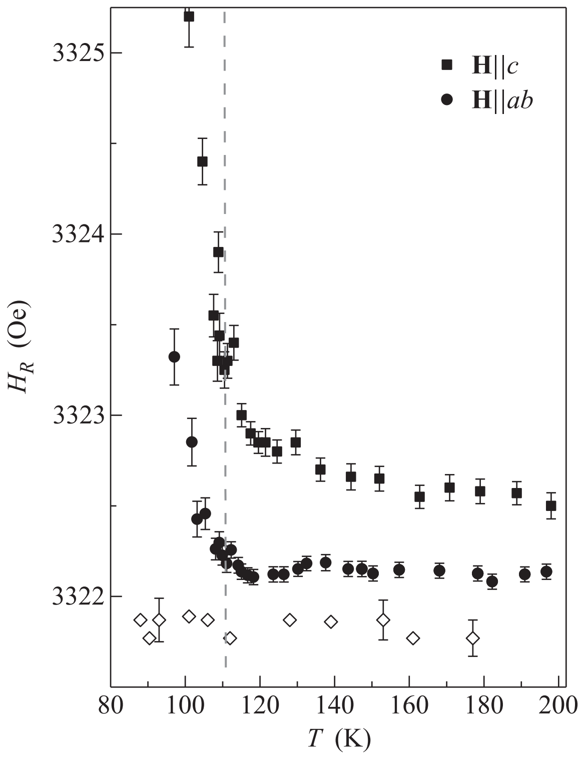

Рис.2. Температурная зависимость резонансного поля ДФПГ, нанесенного на кристалл $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (■ – $\mathbf{H}\|c$, • – $\mathbf{H}\|ab$) и на кварцевую пластину (□). Вертикальной штриховой линией отмечена температура перехода в сверхпроводящее состояние. Зависимости $H_r(T)$ для сверхпроводника получены на частоте $\nu = 9.315$ ГГц, а зависимость для кварца – при $\nu = 9.316$ ГГц. Чтобы учесть разность частот, положение сигнала ДФПГ на кварце необходимо сместить вниз на ~ 0.4 Э

Слабое, но вполне заметное, отклонение $H_r^{\perp}$ от H_{r0} в области высоких температур (вплоть до $T \simeq 2T_c$) свидетельствует о наличии постоянного (или слабо меняющегося) диамагнитного вклада в напряженность магнитного поля на поверхности исследуемого материала. Возможно, этот вклад обусловлен флуктуационным диамагнетизмом, который был обнаружен во многих ВТСП соединениях при $T > T_c$ (см., например, [16]).

Судя по величине и температурной зависимости резонансного поля $H_r^{\parallel}$ (рис.2) в параллельной ориентации (то есть когда вектор приложенного поля лежит в базисной плоскости $H\|ab$, на которую нанесен слой ДФПГ) последний из рассмотренных выше вкладов в намагниченность образца заметно меньше, чем при $H\|c$. К тому же, он совсем не зависит от температуры при $T > 140$ K. Изменения $H_r^{\|}$ происходят в области более низких температур. При понижении температуры сначала в области $T \simeq 140 \div 120$ K сигнал ЭПР испытывает слабое смещение к низким полям, а затем начинается движение резонансной линии в высокие поля, как это наблюдалось в случае $H\|c$. В рассматриваемой ориентации в случае идеального мейсснеровского экранирования напряженность магнитного поля у плоской поверхности полностью определяется внешним полем и выталкиванием его из образца. Поэтому величина поля здесь должна быть больше, чем вдали от сверхпроводника, и, соответственно, сигнал ЭПР должен смещаться вниз по полю. То, что такое смещение не наблюдается, можно объяснить с учетом двух обстоятельств. Во-первых, поскольку толщина кристалла на порядок меньше размеров его плоскости, то величина размагничивающего фактора в данной ориентации $N_{\|} \ll 1$, а приповерхностное увеличение поля и соответствующее ему смещение сигнала не могут быть значительными [17]. Во-вторых, в вихревом состоянии некоторая доля вихревых нитей, изгибаясь около ребер кристалла, пронизывает параллельную полю поверхность, на которую нанесен ДФПГ. Это должно приводить к ослаблению напряженности поля и к соответствующему сдвигу сигнала в высокие поля. Сдвиг линии ЭПР, наблюдаемый ниже T_c и в интервале от T_c до $T_c + 10$ K, свидетельствует о наличии именно вихревого вклада в распределение поля на рассматриваемой поверхности кристалла $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Об этом же говорит и температурная зависимость ширины линии ЭПР, которая будет рассмотрена ниже.

Альтернативное объяснение изменений можно связать с появлением флуктуационного диамагнетизма. Разделить эти два вклада (вихревой и флуктуационный) можно с помощью рассмотрения картины поведения ширины линии с температурой. Понятно, что к уширению линии ЭПР приводит только неравномерное распределение поля, которое возникает, например, с образованием вихревой структуры. Если же величина флуктуационного диамагнитного вклада усреднена по объему (и поверхности) исследуемого объекта, то он не приводит к дополнительному уширению сигнала.

Ширина сигнала ЭПР, представляющего собой производную линии поглощения, определялась по расстоянию от пика до пика, δH_{pp}. Ее температурная зависимость представлена на рис.3 для двух ориентаций образца во внешнем магнитном поле. Видно, что

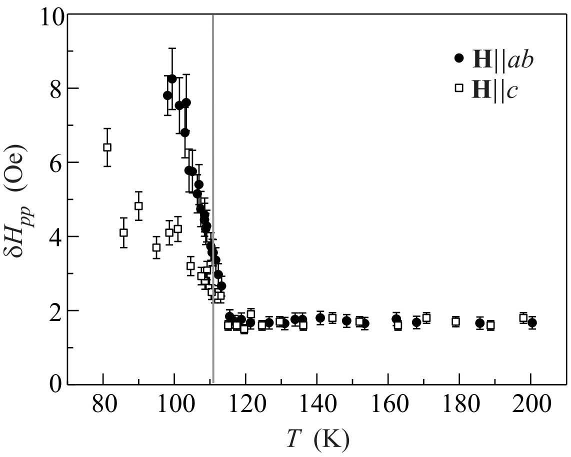

Рис.3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР от ДФПГ на кристалле $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ в двух ориентациях ($\square$ – $\mathbf{H}\|c$, $\bullet$ – $\mathbf{H}\|ab$). Вертикальная прямая указывает положение температуры перехода в сверхпроводящее состояние

ширина сигнала не зависит от ориентации и остается постоянной в широком интервале температур, от 300 K до $T_b \simeq 115$ K. Ниже T_b, но выше T_c появляется уширение, которое увеличивается с понижением температуры. При переходе образца в сверхпроводящее состояние это уширение становится значительным и быстро возрастает по мере уменьшения температуры в обеих ориентациях. С учетом поведения резонансного поля, обсуждавшегося выше, уширение сигнала ЭПР можно связать с появлением и развитием вихревой структуры. Зависимость $\delta H_{pp}(T)$ (рис.3) демонстрирует появление дополнительного уширения, связанного с вихревыми возбуждениями, на несколько градусов выше критической температуры. Тот факт, что смещение сигнала обнаруживается при еще более высоких температурах, говорит о том, что возникающий в этой области вклад в собственное поле равномерно распределен по образцу (или же быстро усредняется) и не приводит к уширению линии.

Обнаруженные ранее с помощью SQUID-микроскопии диамагнитные области на пленке $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ при $T > T_c$ [18] тоже могли бы оказать аналогичное влияние на параметры спектра ЭПР поверхностного ДФПГ в случае их возникновения. Но их образование и развитие происходит в очень широкой области температур (десятки градусов выше T_c) [18], что не согласуется с довольно узким диапазоном $T_c < T < T_b$ (несколько градусов) наблюдаемого в нашем случае уширeния сигнала. Поэтому предположение о вихревой природе магнитных возмущений, на наш взгляд, выглядит предпочтительнее. Однако на данном этапе исследований нельзя окончательно исключить возможность влияния неоднородно намагниченных участков поверхности кристалла на спектр ЭПР.

В заключение отметим, что проведенное нами с помощью ЭПР поверхностного слоя исследование магнитного состояния монокристалла $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ в области критической температуры выявило наличие возмущений магнитного поля на поверхности образца при температуре выше T_c. Изменение таких параметров спектра ЭПР, как положение сигнала и его ширина, при $T \gtrsim T_c$ аналогично их поведению при возникновении и развитии вихревой структуры в сверхпроводящем состоянии. Этот факт является свидетельством в пользу существования вихревых возмущений в “нормальном” состоянии сверхпроводника.

Авторы выражают благодарность Г.Б. Тейтельбауму и Г.Г. Халиуллину за плодотворное обсуждение работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Проекта # 07-02-01184-а.

1. Lu Li, Yayu Wang, M. J. Naughton et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, 460 (2007).
2. Marcel Franz, Nature Physics **3**, 686 (2007).
3. D. Podolsky, S. Raghu, and A. Vishwanath, Phys. Rev. Lett. **99**, 117004 (2007).
4. Yayu Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita et al., Phys. Rev. B **64**, 224519 (2001).
5. Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).
6. S. J. Hagen, C. J. Lobb, R. L. Greene et al., Phys. Rev. B **42**, 6777 (1990).
7. H. Kontani, Phys. Rev. Lett. **89**, 237003 (2002).
8. S. Alexandrov and V. N. Zavaritsky, Phys. Rev. Lett. **93**, 217002 (2004).
9. M. N. Serbyn, M. A. Skvortsov, A. A. Varlamov et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 067001 (2009).
10. B. Rakvin, M. Pozek, and A. Dulčić, Solid State Commun. **72** 199 (1989).
11. E. Giannini, V. Garnier, R. Gladyshevskii et al., Supercond. Sci.Technol. **17** 220 (2004).
12. Yu. N. Shvachko, A. A. Koshta, A. A. Romanyukha et al., Physica C **197**, 27 (1992).
13. M. Pozek, H. U. Habermeier, A. Maier et al., Physica C **269**, 61 (1996).
14. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ **32**, 1442 (1957).
15. R. I. Khasanov, Yu. M. Vashakidze, and Yu. I.Talanov, Physica C **218**, 51 (1993).
16. P. Carretta, A. Lascialfari, A. Rigamonti et al., Phys. Rev. B **61**, 12420 (2000).
17. M. T. Pencarina, C. P. Poole, and H. A. Farach, J. Phys. Chem. Solids **56**, 301 (1995).
18. I. Iguchi, T. Yamaguchi, and A. Sugimoto, Nature **412**, 420 (2001).