

ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНИКОВОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y-Ba-Cu-O$ МЕТОДОМ ЭПР

*Е. Ф. Куковицкий, С. Г. Львов, Ю. И. Таланов,
Г. Б. Тейтельбаум, В. А. Шустов*

С помощью ЭПР на монокристаллах с развитым двойникованием исследованы медь-кислородные комплексы характерные для двух типов двойников и границ между ними.

Одним из наиболее характерных нарушений однородности ВТСП материалов является двойникование, исследование которого рентгеновскими и другими методами дает полезные сведения о реальной структуре этих материалов^{1, 2}. Уникальную информацию о локальных свойствах подобных дефектов можно получить с помощью ЭПР. Однако, особенности магнитного состояния ионов меди в ВТСП соединениях существенно затрудняют наблюдение резонанса на парамагнитных центрах с характерной для сверхпроводящих монокристаллов орторомбической симметрией^{3, 4}. Наблюдаемые же сигналы обычно относят к различного рода дефектам и примесным фазам⁴⁻⁷. В настоящей работе при исследовании монокристаллов $Y-Ba-Cu-O$ доминирующим нарушением однородности которых является двойникование, удалось не только наблюдать сигналы ЭПР орторомбической симметрии, но и исследовать этим методом структуру двойников и границ между ними.

Эффекты, связанные с наличием границ двойникования, наиболее выражены в системах, где число ионов меди, принадлежащих границам, достаточно велико. Подобная ситуация реализуется в двух случаях: когда имеется система когерентных границ с большой суммарной длиной, или же когда мы сталкиваемся с так называемыми протяженными границами², где переход от одного двойника к другому происходит на расстояниях много больших постоянной решетки. При одинаковой длине границ их объем во втором случае значительно больше.

Нами изучен первый из этих случаев. Для исследований был выбран монокристалл $YBa_2Cu_3O_x$ с хорошо развитой доменной структурой, период которой, измеренный с помощью поляризационного микроскопа, составляет 0,1 мкм. Его параметры: $x = 6,75$, $T_c = 88$ К, ширина перехода 1 К, постоянные решетки $a = 3,822$ Å, $b = 3,880$ Å, $c = 11,702$ Å, размеры $2,5 \times 1,3 \times$

$\times 0,3$ мм. Рентгеновские исследования и поляризационная микроскопия свидетельствуют о высокой степени монокристалличности, признаков зеленой фазы не обнаружено. ЭПР измерения проводились на радиоспектрометре фирмы "Bruker" BER-418S на частоте 9,4 ГГц в интервале температур от 6 до 300 К.

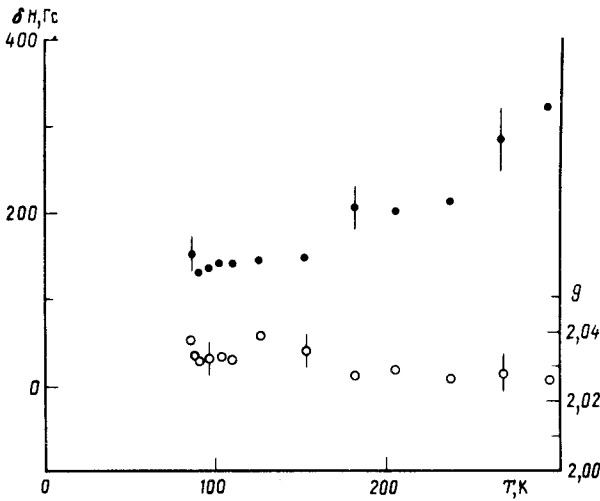


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии (●) и g -фактора (○) образца $YBa_2Cu_3O_{6,75}$ при $H \parallel c$

Спектр ЭПР, записанный в постоянном магнитном поле $H \parallel c$, имеет один сигнал, ширина которого с понижением температуры от 300 К до 100 К падает (рис. 1), $\Delta(\delta H) / \Delta T \approx 1,3$ Гс/К. При $T = 110$ К она составляет 130 Гс, а g -фактор равен $2,030 \pm 0,003$. Вблизи $T = 90$ К сигнал резко уширяется, его интенсивность падает, и линия исчезает. В сверхпроводящем состоянии резонанс почти не наблюдается, обнаружить его удастся только при самых низких температурах (~ 10 К), где его ширина составляет 500 Гс.

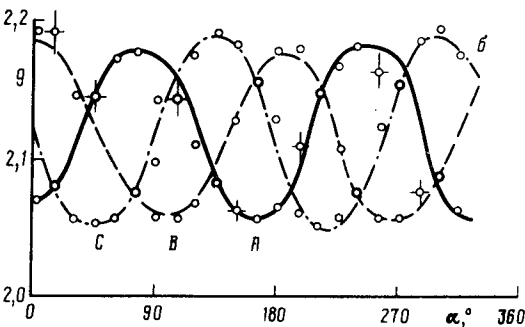
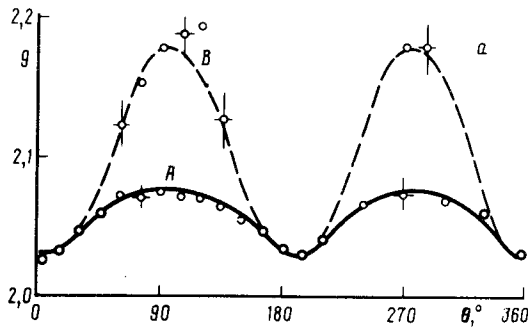


Рис. 2. Зависимость g -факторов наблюдаемых сигналов от углов ϑ и α между полем H и осями [001] (а) и [100] (б) при $T = 110$ К. (Линии —, —, - · - · относятся к комплексам А, В и С соответственно. Жирными кружками обозначены точки совмещения сигналов)

При отвороте магнитного поля в базисную плоскость ab сигнал расщепляется на две интенсивные линии и одну примерно на порядок слабее. Все сигналы имеют угловую зависимость с периодом 180° при вращении магнитного поля вокруг оси c (рис. 2). Интенсивные сигналы (пунктирные и сплошные линии на рисунке) имеют максимальные значения g -факторов ($2,182 \pm 0,005$) в направлениях $\mathbf{H} \parallel [100]$ и $\mathbf{H} \parallel [010]$ (минимальные $g = 2,058 \pm 0,002$). В случае слабого сигнала (штрих-пунктир на рис. 2) максимумы наблюдаются в ориентации $\mathbf{H} \parallel [110]$ ($g_{max} = 2,190 \pm 0,005$, $g_{min} = 2,052 \pm 0,003$).

Подобный спектр указывает на существование трех типов парамагнитных комплексов, отличающихся характером окружения иона Cu^{2+} . Величина отклонения от двойки различных компонент g -факторов этих сигналов, связанная с различной степенью размораживания орбитального движения (за счет спин-орбитального взаимодействия) в каждом из комплексов, позволяет сделать качественные выводы о характере распределения электронной плотности в соответствующем d -состоянии Cu^{2+} . Это, в свою очередь, дает возможность найти, каким местом в структуре соединения соответствуют исследуемые комплексы. Нетрудно заметить, что две наиболее интенсивные линии (A и B) принадлежат комплексам, отличающимся друг от друга поворотом осей a и b на 90° . Это позволяет отнести их к двум типам двойниковых доменов. Возможность того, что эти комплексы связаны с плоскостью CuO_2 , исключается, ввиду того, что расположенные в ней ионы меди связаны сильным обменом, да и орторомбичность их окружения мала. Отсюда следует, что эти сигналы принадлежат плоским четырехкоординированным комплексам меди из цепочечных плоскостей, развернутым друг относительно друга на 90° . Смещение экстремумов g -фактора третьего сигнала (комплекс C) на 45° от направления $[100]$ указывает на его связь с границей двойникового.

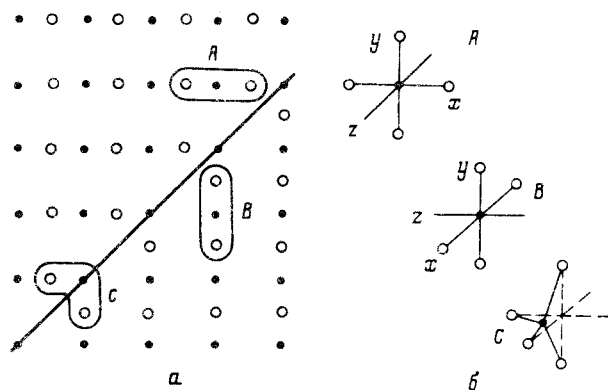


Рис. 3. Расположение комплексов A, B, C в цепочечной плоскости (a) и их структура (b)

На рис. 3 показано строение этих комплексов. Рассматривая комплекс A как фрагмент бесконечно вытянутого вдоль тетрагональной оси октаэдра CuO_6 , можно получить, что наиболее выгодная конфигурация электронной плотности есть $d_{x^2 - y^2}$. Плоскость xu в данном случае содержит все четыре кислорода окружающих ион меди. Из сравнения выражений для компонент g -фактора $g_i = g_0 - 2\lambda / \Delta_i$ с их экспериментальными значениями можно оценить расстояния между различными уровнями мультиплетта Cu^{2+} : $\Delta_x = E_{xz} - E_{x^2 - y^2} = 35,9 |\lambda|$, $\Delta_y = E_{yz} - E_{x^2 - y^2} = 71,42 |\lambda|$, $4\Delta_z = E_{xy} - E_{x^2 - y^2} = 44,4 |\lambda|$. Здесь $g_e = 2,0023$, $\lambda (< 0)$ — константа спин-орбитальной связи ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$). С учетом поворота

системы координат (рис. 3) эти результаты верны и для случая *B*. Комплекс *C*, также соответствующий четырехкоординированной меди, обладает осью анизотропии, задаваемой пересечением базисной плоскости с плоскостью двойникования. Его устойчивость достигается небольшим смещением иона меди вдоль оси анизотропии, что приводит к более симметричному расположению ионов кислорода относительно плоскости проходящей через ион меди нормально к этой оси. В результате основное состояние Cu^{2+} близко к четырехлепестковой розетке в этой плоскости, что приводит к главным значениям *g*-тензора характерным для случаев *A* и *B* (с учетом разворота на 45°).

Заметим, что появление четырехкоординированной двухвалентной меди свидетельствует о наличии дырки на одном из кислородов окружения. Это предположение подтверждается также результатами исследований ЯМР⁹ и рентгеновского поглощения¹⁰, в которых обнаружено присутствие положительных кислородных дырок в барьерной плоскости. Их локализация вблизи двойниковых границ, когда суммарная длина последних велика, и обуславливает возможность наблюдения ЭПР в двойникованном монокристалле.

О связи наблюдаемых сигналов с двойникованием говорят и сделанные по интегральной интенсивности линий оценки числа спинов, участвующих в резонансе. Сигналам *A* и *B* соответствуют $\sim 10^{18}$ спинов, что составляет $\sim 10\%$ от всех ионов меди в цепочках, сигналу *C* — $\sim 10^{17}$ спинов. По порядку величины это число как раз совпадает с количеством спинов, находящихся в границах двойникования. Заметим, что наблюдавшаяся нами слабая линия *C* связана только с одной ориентацией доменных границ (вдоль [110]). Дело в том, что двойниковых комплексов, в которых доменные границы развернуты на 90° , по-видимому меньше, и соответствующий сигнал типа *C* находится за пределами чувствительности спектрометра.

При увеличении среднего размера доменов и, соответственно, уменьшении суммарной длины границ сигналы ЭПР уменьшаются по амплитуде и пропадают. Так, в кристаллах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ с $T_c \approx 92 - 93 \text{ K}$, в которых ширина доменов $\gtrsim 1 \text{ мкм}$, резонанс наблюдать не удалось. Это еще раз подтверждает вывод о том, что обнаруженные нами парамагнитные центры связаны именно с границами двойникования.

Таким образом вся совокупность полученных данных позволяет сделать вполне определенные выводы о свойствах медь-кислородных комплексов в границах двойникования и вблизи них.

Авторы благодарны М.В.Еремину за полезное обсуждение, а В.Е.Катаеву за помощь в работе.

Литература

1. Zandbergen H.W., Thomas G. Phys. Stat. Sol. A, 1988, **107**, 825.
2. Окупьян Ю.А. и др. Письма в ЖЭТФ, т 1988, **47**, 501.
3. Mehran G., Anderson P.W. Sol. St. Comm., 1989, **71**, 29.
4. Albino O. de Aguiar J. et al. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1988, **21**, L237.
5. McKinnon W.K. et al. Sol. St. Comm., 1988, **65**, 855.
6. De Mesquita R.N. et al. Phys. Rev. B, 1989, **39**, 6694.
7. Mehran F. et al. Sol. St. Comm., 1988, **66**, 299.
8. Абрагам А., Блунд Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972.
9. Reisetmeier H. et al. Sol. St. Comm., 1988, **68**, 251.
10. Bianconi A. et al. Phys. Rev. B, 1988, **38**, 7196.