

© 1992

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В СИСТЕМЕ $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7+\delta}$ ($0.15 < x < 0.30$),
СОПРОВОЖДАЮЩИЙСЯ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
АТОМОВ Fe**

И. С. Любутин, В. Г. Терзиев, Т. В. Дмитриева, А. Я. Шапиро

В системе $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7+\delta}$ для $0.15 < x < 0.30$ обнаружены два магнитных фазовых перехода при $T_{m1} \approx 30$ и $T_{m2} \approx 400$ К, в которых атомы железа в различных структурных позициях переходят из магнитно-упорядоченного в парамагнитное состояние. Установлено, что низкотемпературный переход сопровождается изменением электронной структуры атомов железа по предполагаемой схеме: $\text{Fe}_{k=5}^{4+} (S=2) \rightarrow \text{Fe}_{k=5}^{3+} (S=3/2)$.

В интервале температур 4.6 — 500 К изучены мессбауэровские спектры от примесных атомов железа (ядра ^{57}Fe), введенных в матрицу высокотемпературных сверхпроводников фазы 1—2—3. Область концентраций железа в системе $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7+\delta}$ выбрана так, чтобы сверхпроводимость была целиком подавлена примесью. Наиболее подробно исследованы составы с $x = 0.15, 0.233$ и 0.30 . На всех образцах в области температур 25—35 К обнаружен переход части атомов Fe из магнитно-упорядоченного состояния в парамагнитное, сопровождающийся одновременным изменением электронной структуры атомов железа. Температура этого перехода практически не зависит от концентрации парамагнитной примеси, указывая, что этот фазовый переход является свойством матрицы 1—2—3.

Технология приготовления образцов системы $\text{YBa}_2(\text{CuFe})_3\text{O}_y$ и методы их аттестации подробно описаны в [1, 2]. Железо в образцах было обогащено изотопом ^{57}Fe до 96%. Для измерения мессбауэровских спектров в области 4.6—300 К использовался продувной гелиевый криостат, а для высоких температур — специальная безвакуумная печь.

Мессбауэровские спектры, типичные для высоких концентраций железа $x > 0.15$, показаны на рис. 1. Их характерной особенностью при $T < 20$ К является магнитное зеемановское расщепление всех компонент, указывающее, что все атомы железа при низких температурах находятся в магнитно-упорядоченном (или «магнитно-замороженном») состоянии. С ростом температуры в области $T_{m1} = 25—35$ К происходит трансформация спектров, связанная с переходом части атомов железа в парамагнитное состояние (рис. 1). Другая часть атомов Fe остается магнитно-упорядоченной вплоть до высоких температур $T_{m2} \approx 430$ К (рис. 2). Высокотемпературная точка магнитного перехода близка к значению температуры Нееля для атомов меди в узлах Cu2 для кислородно-дефицитной тетрагональной фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

Компьютерная обработка спектров по специальным программам показывает, что в низкотемпературном спектре можно уверенно выделить по крайней мере три магнитные компоненты M1, M2 и M3, принадлежащие атомам железа в

Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в соединении $\text{YBa}_2\text{Cu}_2.3\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{7.21}$ при различных температурах.
 Т, К: 1 – 433, 2 – 365, 3 – 283, 4 – 62.0, 5 – 25.2, 6 – 15.3, 7 – 4.6.

различных структурных позициях и отличающиеся величиной магнитного поля H_{hf} на ядре ^{57}Fe : $H_{hf}(M1) = 511$ кЭ, $H_{hf}(M2) \approx 465$ кЭ и $H_{hf}(M3) \approx 260$ кЭ. Компонента $M3$ имеет широкие линии и на самом деле состоит из нескольких субкомпонент. В ряде случаев спектры можно хорошо описать, представив $M3$ в виде двух компонент – $M3$ ($H_{hf} \approx 265$ кЭ) и $M4$ ($H_{hf} \approx 210$ кЭ). Относительные площади всех компонент зависят от концентрации железа. В работе [3] было показано, что компоненты $M3$ и $M4$ принадлежат атомам железа в позициях $\text{Cu}1$, имеющим пяти- и четырехкратную кислородную координацию пирамиды и плоского квадрата ($k=5$ и 4).

В области температур $T_{m1} = 25 \div 35\text{K}$ магнитные шестилинейные компоненты $M2$, $M3$ и $M4$ трансформируются в парамагнитные дублеты $D1$, $D2$ и $D3$ (рис. 1). Параметры этих дублетов и их принадлежность определенным структурным позициям железа обсуждались нами в [2, 3]. В области T_{m1} меняется сразу несколько параметров мессбауэровских спектров (рис. 2, 3): площади магнитных и парамагнитных компонент S , магнитное поле на ядре H_{hf} , квадрупольные сдвиги QS , а также изомерные химические сдвиги IS . Температуру T_{m1} можно определить по любому из этих параметров. На рис. 3 показана температурная зависимость параметров для концентрации $x=0.30$, где наиболее выражен переход компоненты $M3$ в $D2$.

По обнаруженному скачку квадрупольного сдвига QS еще нельзя сделать однозначного вывода о наличии структурного фазового перехода в этом же диапазоне температур, так как значение QS в магнитной области зависит от взаимной ориентации магнитного момента и главной оси градиента электрического поля, которые можно определить только в специальном эксперименте.

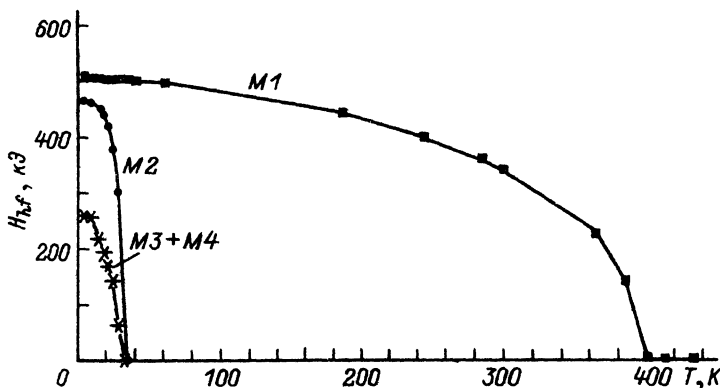
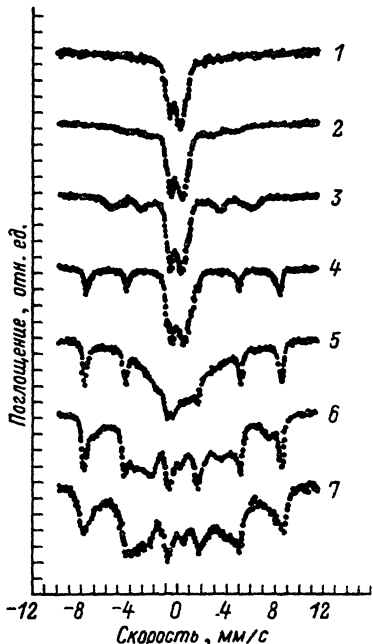


Рис. 2. Температурная зависимость сверхтонких магнитных полей на ядрах атомов железа в различных структурных позициях соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{7.21}$.



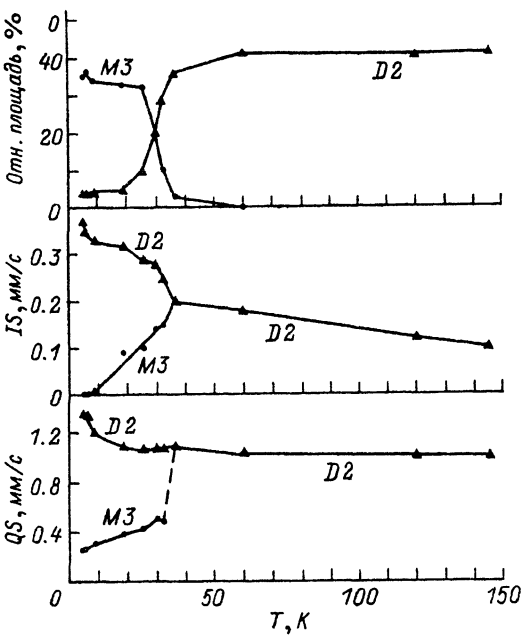
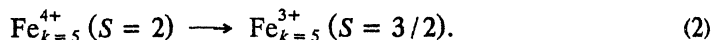
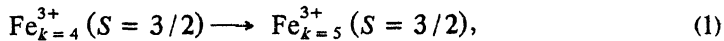


Рис. 3. Температурная зависимость параметров мессбауэровских спектров в области магнитного фазового перехода для компонент *M3* и *D2* соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{7.31}$.

IS — изомерный химический сдвиг относительно металлического железа, *QS* — квадрупольный сдвиг, площадь резонансных линий.

Резкое изменение изомерного химического сдвига при магнитном фазовом переходе свидетельствует о том, что переходу из магнитно-упорядоченного в парамагнитное состояние сопутствует изменение электронной структуры атомов железа. Столь значительное изменение изомерного сдвига вряд ли может быть обусловлено только структурным фазовым переходом (если даже он и имеет место) без изменения валентности или спинового состояния атомов железа. Для дальнейшего анализа необходимо скорректировать значение *IS* на величину темпера-

турного релятивистского сдвига δ_R . Из наших экспериментальных данных для образца с $x = 0.30$ найдено $\partial\delta_R/\partial T = -7.5 \cdot 10^{-4} \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, что близко к классическому значению в высокотемпературном пределе [4]. Тогда с учетом поправки на температурный сдвиг значение химического сдвига для магнитной компоненты *M3*, приведенное к комнатной температуре, равно $\approx -0.24 \text{ мм/с}$ (относительно металлического железа), тогда как для парамагнитной компоненты *D2* $IS = -0.01 \text{ мм/с}$. Согласно диаграммам изомерных сдвигов [5, 6], такому изменению *IS* могут соответствовать два наиболее вероятных перехода



В первом варианте трехвалентный ион Fe с промежуточным спином $S = 3/2$ в координации плоского квадрата $k = 4$ присоединяет пятый атом кислорода, не меняя спинового состояния. Во втором варианте кислородная координация $k = 5$ остается неизменной, но четырехвалентный ион Fe с высокоспиновым состоянием $S = 2$ переходит в трехвалентный с промежуточным спином. Здесь мы учитываем, что компонента *D2* принадлежит пятикратной кислородной координации ($k = 5$) ионов Fe в узлах Cu1 [2].

В нашем конкретном случае первый вариант представляется менее реалистичным по двум причинам. Во-первых, при столь низких температурах $T \approx 25 \text{ K}$ трудно предположить миграцию ионов кислорода, необходимую для достраивания плоского квадрата до пирамиды. Во-вторых, увеличение с захватом пятого кислорода числа косвенных обменных связей при неизменном спиновом состоянии вряд ли должно способствовать переходу из магнитно-упорядоченного в парамагнитное состояние, скорее наоборот.

Таким образом, можно предположить, что при высоких концентрациях железа в фазе 1—2—3 при $T < 20 \text{ K}$ ионы железа в узлах Cu1 с координацией $k = 5$

находятся в четырехвалентном высокоспиновом состоянии и магнитно упорядочены. В области 25—35 К они присоединяют электрон и переходят в трехвалентное состояние с промежуточным спином $S = 3/2$, при этом магнитный порядок нарушается. Электронная структура ионов железа, расположенных в других координациях, также меняется, за исключением компоненты $M1$.

Обратите внимание, что фазовый переход в точке T_{m1} наблюдается и в области концентраций Fe, где существует сверхпроводимость ($x < 0.15$), однако он пропадает с отгонкой кислорода из образцов с $x > 0.1$. Подробнее об этом эффекте будет сообщено позже.

Работа поддерживается Научным советом по проблеме ВТСП и выполнена в рамках проекта № 646 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость».

Список литературы

- [1] Балагуров А. М., Миронова Г. М., Любутин И. С., Терзиев В. Г., Шапиро А. Я. // СФХТ. 1990. Т. 3. С. 615.
- [2] Lyubutin I. S., Terziev V. G., Smirnovskaya E. M., Shapiro A. Ya. // Physica C. 1990. V. 169. P. 361.
- [3] Любутин И. С., Терзиев В. Г., Морозов О. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. С. 1146.
- [4] Кривоглаз М. А. // Сб. «Физика твердого тела». М., ИНИ АН СССР, 1965. С. 67.
- [5] Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763.
- [6] Lines M. E., Eibschutz M. // Physica C. 1990. V. 166. P. 235.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
13 ноября 1991 г.

