

УДК 538.945 НТс

© 1992

СТРУКТУРНЫЕ ПОЗИЦИИ И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ Fe В СИСТЕМЕ $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$, ОБОГАЩЕННОЙ И ОБЕДНЕННОЙ КИСЛОРОДОМ

И. С. Любутин, В. Г. Терзиев, Т. В. Дмитриева, А. М. Балагуров

С помощью мессбауэровской спектроскопии исследовано магнитное упорядочение атомов Fe в системе $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ для $x=0.05$ и $x=0.10$ в сверхпроводящем и несверхпроводящем состояниях. В сверхпроводящих образцах для всех атомов Fe найдена одна точка магнитного упорядочения T_{m1} , равная соответственно 10 и 16 К для $x=0.05$ и $x=0.10$. Предполагается, что эта точка соответствует магнитному упорядочению типа спинового стекла для атомов Fe в узлах Cu1. В несверхпроводящем состоянии появляется также магнитное упорядочение в узлах Cu2 с точкой магнитного перехода T_{m2} . При $x=0.05$ подрешетки Cu1 и Cu2 магнитно независимы и обнаружены две точки магнитного перехода: $T_{m1} = 20$ и $T_{m2} = 405$ К. Для $x=0.10$ сильное обменное взаимодействие между подрешетками Cu1 и Cu2 приводит к наличию одной температуры магнитного упорядочения $T_{m2} = 435$ К.

Магнитное упорядочение примесных атомов железа в соединениях $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c наблюдалось в ряде работ [1-5]. Чтобы сделать заключение о возможном сосуществовании сверхпроводимости и магнетизма, необходимы тщательный анализ условий, приводящих к этому эффекту, и знание точной локализации атомов Fe в структуре 1-2-3. В настоящей работе впервые в широком интервале температур ($4.5 < T < 500$ К) проведены исследования мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe на образцах системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ для $x=0.05$ (при $y=7.01$ и 6.48) и $x=0.10$ (при $y=7.07$ и 6.36). Основное внимание уделено обнаруженному эффекту магнитного упорядочения атомов Fe в узлах Cu1 и Cu2 в сверхпроводящем и полупроводниковом состояниях.

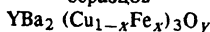
1. Методика эксперимента

Исходные образцы были приготовлены по стандартной керамической технологии с финальным отжигом в атмосфере кислорода. Для синтеза использовался оксид железа, обогащенный изотопом ^{57}Fe до 96%. Метод приготовления детально описан в работе [6]. Содержание кислорода в образцах определялось методом нейтронной дифракции и превышало семь атомов на формульную единицу для обоих образцов (табл. 1). Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазны и имеют тетрагональную структуру фазы 1-2-3 с параметрами элементарной ячейки, приведенными в табл. 1. Температуры сверхпроводящего перехода T_c были получены путем измерения электросопротивления стандартным четырехконтактным и индуктивным методами (табл. 1).

Отгонка кислорода проводилась путем нагрева образцов до $600-650^\circ C$ в токе чистого гелия в течение 6-8 ч. Конечное содержание кислорода, полученное методами нейтронной дифракции и термогравиметрии, составляло $y=6.48$ (2) и 6.36 (2) соответственно для образцов с $x=0.05$ и 0.10 . Согласно данным нейт-

Таблица 1

Содержание кислорода y , параметры элементарной ячейки a , b и c и температура сверхпроводящего перехода T_c (на уровне 50% R_H) для насыщенных кислородом образцов



x	y	$a=b$, Å	c , Å	T_c , K
0.05	7.01	3.864	11.682	69
0.10	7.07	3.867	11.675	43

ронной дифракции [6], все атомы железа как в обогащенных, так и в обедненных кислородом образцах располагаются в узлах Cu1 в пределах ошибки эксперимента.

Мессбауэровские спектры снимались в геометрии поглощения на стандартном спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений. Для измерения в области температур 4.6—300 К образец охлаждался в проточном гелиевом криостате, а в области температур выше комнатной применялась специальная безвакуумная печь. Математическая обработка спектров проводилась в приближении лоренцевской формы линии методом наименьших квадратов. Для анализа сложных спектров применялись специальные программы, такие как обострение резонансных линий, вычитание парциальных компонент, анализ эффектов спиновой релаксации и др.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Данные для соединений $YBa_2(Cu_{0.95}Fe_{0.05})_3O_y$ с $y=7.01$ и 6.48. На рис. 1, 2 показаны мессбауэровские спектры при комнатной температуре и $T=5.1$ К для обогащенных и обедненных кислородом образцов с $x=0.05$. Первый спектр можно описать четырьмя дублетами: $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$. Параметры сверхтонкого взаимодействия: изомерный сдвиг относительно металлического же-

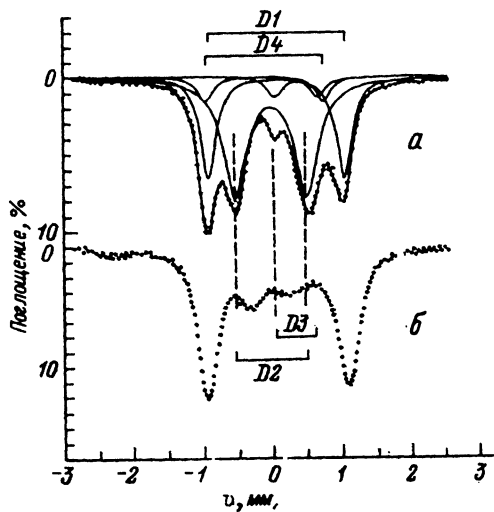


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe образца с $x=0.05$, насыщенного и обедненного кислородом, при комнатной температуре.

Показано разложение спектров на дублеты $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$. Штрихом показано исчезновение дублетов $D2$ и $D3$ при удалении кислорода. $y=7.01$ (а), 6.48 (б).

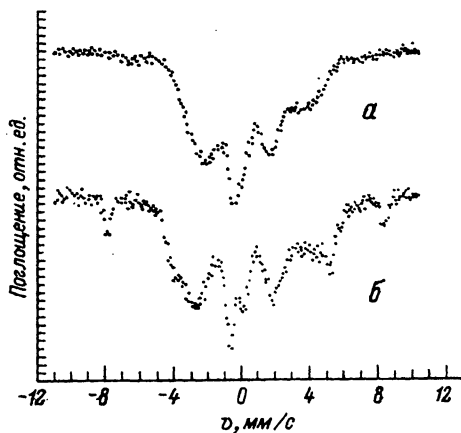


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe образца с $x=0.05$, насыщенного и обедненного кислородом, при $T=5.1$ К.

$y=7.01$ (а), 6.48 (б).

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров обогащенного и обедненного кислородом образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_y$ при комнатной температуре. (QS — квадрупольное расщепление, IS — изомерный сдвиг относительно металлического железа при 300 К, S_{rel} — относительная площадь, NW — полуширина линии, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле)

y		QS , мм/с	IS , мм/с	S_{rel} , %	NW , мм/с	H_{hf} , кЭ
7.01	$D1$	1.95	0.06	32	0.27	0
	$D2$	1.04	-0.02	55	0.42	0
	$D3$	0.60	0.34	6	0.23	0
	$D4$	1.62	-0.09	7	0.24	0
6.48	$D1$	2.02	0.07	64	0.35	0
	$D5$	0.58	-0.03	29	0.61	0
	M	0.21	0.25	7	0.39	296
Ошибка		0.01	0.01	2	0.02	2

леза при комнатной температуре IS , квадрупольное расщепление QS и относительная площадь S_{rel} для всех компонент приведены в табл. 2. В работе [7] было показано, что доминирующие квадрупольные дублеты $D1$ и $D2$ принадлежат атомам Fe в узлах Cu1 соответственно с кислородной координацией (k) плоского квадрата ($k=4$) и квадратной пирамиды ($k=5$). Дублет $D3$, возможно, принадлежит атомам Fe в узлах Cu2. Относительная площадь этого дублета $S_{rel}(D3) \approx 6\%$ находится ниже предела погрешности данных нейтронной дифракции [6]. По значению параметров IS и QS дублет $D3$ следует отнести к ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии ($S=5/2$). Дублет $D4$, по-видимому, принадлежит ионам Fe^{4+} в узлах Cu1, находящимся в низкоспиновом диамагнитном состоянии с $S=0$.

При отгонке кислорода до $y=6.48$ компоненты $D2$, $D3$ и $D4$ исчезают (рис. 1), в то время как интенсивность компоненты $D1$ (координация плоского квадрата в узлах Cu1) возрастает. Кроме того, появляются две новые компоненты — парамагнитный дублет $D5$ и магнитный секстет M . Магнитная компонента ясно видна на спектре с более широкой разверткой по скорости (рис. 3). Исходя из значений IS и S_{rel} , можно предположить, что магнитная компонента M соответствует дублету $D3$ в спектре насыщенного кислородом образца.

При низких температурах ($T < 10$ К) наблюдается магнитное сверхтонкое расщепление для всех компонент мессбауэровского спектра сверхпроводящего образца с $x=0.05$, $y=7.01$ (рис. 1). Это указывает на магнитное упорядочение атомов Fe в узлах Cu1. Магнитное расщепление исчезает при довольно низкой температуре в точке $T_{m1} \approx 10$ К. Таким образом, в температурном интервале $0 < T < T_{m1}$ наблюдается сосуществование магнетизма (главным образом в подрешетке Cu1) и сверхпроводимости (рис. 4).

Широкие линии, наблюдаемые в экспериментальных мессбауэровских спектрах, могут быть связаны с релаксационными процессами или/и с дисперсией параметров сверхтонкого взаимодействия. Обработка спектров по специальной программе, разработанной А. М. Афанасьевым и Е. Ю. Цимбалом и учитывающей форму уширения, показала, что в данных образцах медленная спиновая релаксация отсутствует. Наиболее вероятной причиной уширения является распределение величин и направлений статических магнитных полей. Такое состояние является характерным для магнитного упорядочения типа спинового стекла. Это предположение подтверждается измерениями малоугловой нейтронной дифракции и магнитной восприимчивости, приведенными в работах [8, 9].

При удалении кислорода наблюдается существенное изменение низкотемпературных мессбауэровских спектров (рис. 2, 3). Основная магнитная компонента со средней величиной сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(5 \text{ К}) \approx 275$ кЭ трансформируется при $T_{m1} \approx 20$ К в парамагнитную компоненту $D1$. Кроме этой

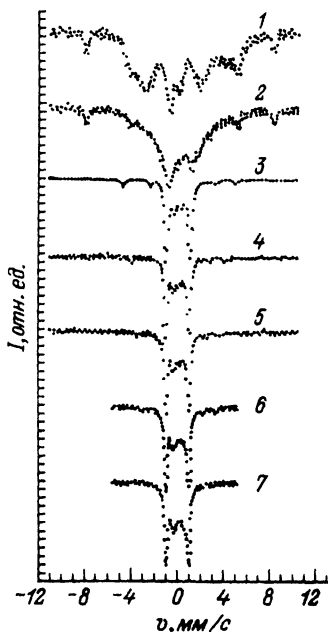


Рис. 3. Мессбауэровские спектры обедненного кислородом образца с $x=0.05$, $y=6.48$ в температурном интервале $5 < T < 405$ К.
 $T=5.1$ (1), 15 (2), 297 (3), 328 (4), 359 (5), 377 (6), 403 К (7).

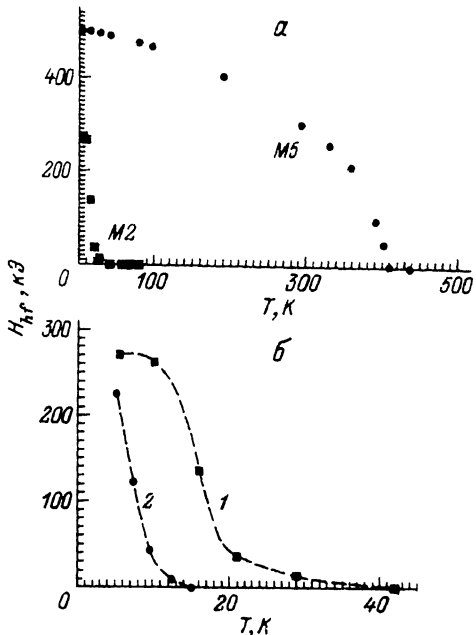


Рис. 4. Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe H_{hf} для различных компонент спектра в образце с $x=0.05$ в сверхпроводящем (а) и несверхпроводящем (б) состоянии.

На рисунке б растягнута температурная шкала. $y=6.48$ (а), 1), 7.01 (2).

компоненты, присутствует малоинтенсивный секстет с $H_{hf}(5 \text{ K}) = 500$ кЭ, причем его магнитное расщепление сохраняется до высокой температуры $T_{m2} = 405$ К (рис. 4, а). Величина T_{m2} близка к точке Нееля для атомов меди в подрешетке $\text{Cu}2$ соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ (т. е. $T_{m2}^{\text{Fe}} = 405 \text{ K} \approx T_N^{\text{Cu}2}$). Таким образом, «магнитное» поведение компоненты M адекватно поведению магнитных моментов ионов меди в подрешетке $\text{Cu}2$. В связи с этим компоненту M можно связать с атомами Fe в узлах $\text{Cu}2$. Хотя по данным нейтронографии в узлах $\text{Cu}2$ нет атомов железа, однако количество атомов Fe в компоненте M , найденное из мессбауэровских спектров ($\sim 7\%$), находится в пределах ошибки нейтронографического эксперимента ($\sim 17\%$). В противном случае следует предположить, что малоинтенсивная магнитная компонента соответствует некоторым атомам Fe в узлах $\text{Cu}1$, магнитно связанным с подрешеткой $\text{Cu}2$. Большая разница в температурах магнитного упорядочения для подрешетки $\text{Cu}1$ ($T_{m1} \approx 20$ К) и подрешетки $\text{Cu}2$ ($T_{m2} = 405$ К) указывает на то, что основная часть атомов Fe в узлах $\text{Cu}1$ (до 93%) магнитно не связана с подрешеткой $\text{Cu}2$.

2) Данные для соединений $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_y$ с $y=7.07$ и 6.36. В сверхпроводящем образце с $x=0.10$ и $y=7.07$ ($T_c=43$ К) все атомы Fe при низких температурах находятся в магнитно упорядоченном состоянии (вероятно, типа спинового стекла) (рис. 5, а) и все они переходят в парамагнитное состояние при температуре $T_{m1} \approx 16$ К (рис. 6). В температурном интервале $0 < T < 16$ К это магнитное упорядочение сосуществует со сверхпроводимостью. Магнитные спектры можно описать тремя компонентами $M1$, $M2$ и $M4$ со средними значениями магнитных полей $H_{hf}(5 \text{ K}) \approx 210, 260$ и 465 кЭ соответственно (нуме-

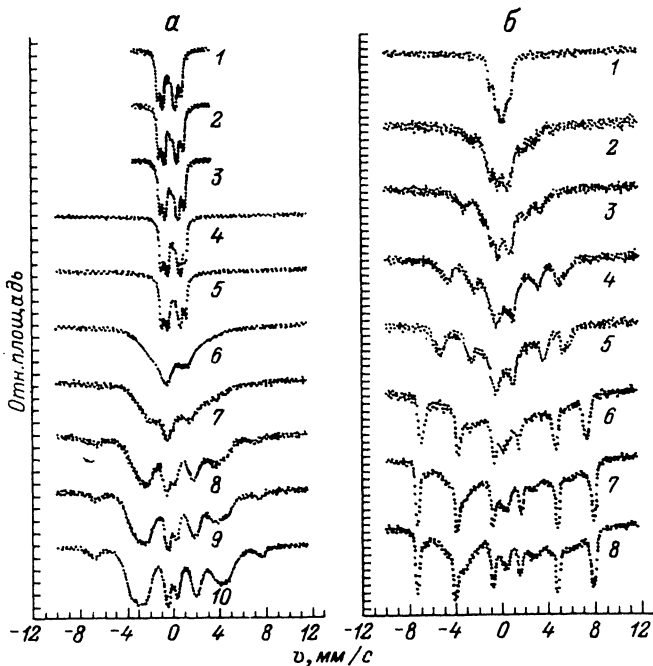


Рис. 5. Мессбауэровские спектры обогащенного $y=7.07$ (а) и обедненного $y=6.36$ (б) кислородом образцов с $x=0.10$ при разных температурах.

а: $T=270$ (1), 113 (2), 51.7 (3), 26.5 (4), 20.2 (5), 15.0 (6), 13.4 (7), 10.2 (8), 8.2 (9), 6.0 К (10); б: $T=456$ (1), 428 (2), 408 (3), 334 (4), 277 (5), 108 (6), 32.9 (7), 4.6 К (8).

рация компонент увеличивается с увеличением H_{hf}). В парамагнитной области спектры могут быть описаны тремя квадрупольными дублетами $D1$, $D2$ и $D3$ с примерно такими же значениями параметров IS и QS , как и для образца с $x=0.05$ и $y=7.01$ (рис. 7, табл. 3). По значениям параметров IS и S_{rel} магнитная компонента $M4$ образца с $x=0.10$ может быть поставлена в соответствие с дублетом $D3$ в парамагнитном спектре. Такая же ситуация наблюдалась и в случае образца с $x=0.05$. В соответствии с этими эффектами компоненты $M4$ и $D3$ можно отнести или к атомам Fe в узлах Cu2, или к атомам Fe в узлах Cu1, магнитно связанных с узлами Cu2.

При удалении кислорода из образца с $x=0.10$ компонента $M1$ в низкотемпературном спектре исчезает, компоненты $M2$ и $M4$ еще присутствуют (рис. 5, б), но появляются две новые магнитные компоненты: $M5$ с полем $H_{hf}(5\text{ К}) \cong \cong 505$ кЭ и $S_{rel}=27\%$ и компонента $M3$ с полем $H_{hf}(5\text{ К}) \cong \cong 350$ кЭ и $S_{rel}=45 \div 50\%$. Температура магнитного упорядочения для компонент с более высокими значениями полей H_{hf} ($M4$ и $M5$) равна $T_{m2}=435$ К (рис. 7). Эта температура соответствует точке Нееля подрешетки Cu2. Компоненты $M4$ и $M5$ в сумме соответствуют 40% атомов Fe в этом образце. Эта величина выходит за пределы ошибки данных нейтронографии [6], которые указывают на отсутствие атомов Fe в узлах Cu2. Если основываться на данных нейтронографии, то следует предположить, что в подрешетке Cu1 имеются атомы Fe в позициях $M4$ и $M5$, которые находятся в сильной магнитной связи с подрешеткой Cu2.

С другой стороны, согласно мессбауэровским данным, кажется разумным отнести компоненту $M5$ к атомам железа в узлах Cu2. В этом случае, однако, следует предположить, что при удалении кислорода возможен переход части атомов железа из узлов Cu1 в узлы Cu2, поскольку относительная площадь

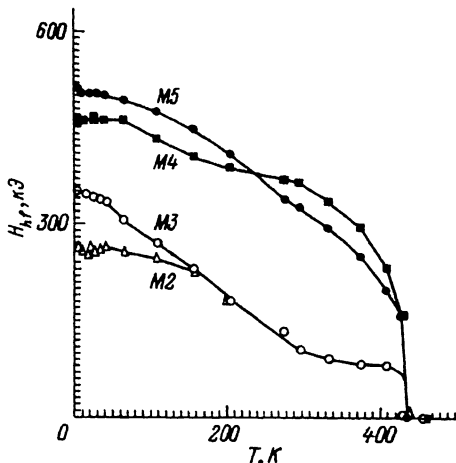
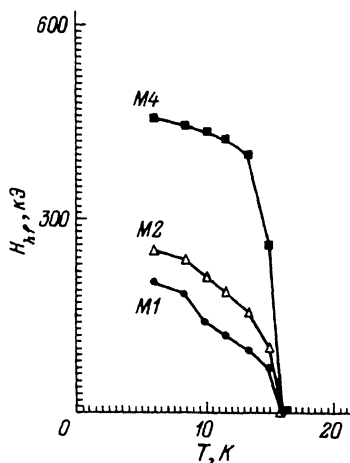


Рис. 6. Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей для различных компонент спектра в сверхпроводящем образце с $x=0.10$ и $y=7.07$.

Рис. 7. Температурная зависимость магнитных полей на ядрах ^{57}Fe для различных компонент мессбауэровского спектра в образце с $x=0.10$ и $y=6.36$.

компоненты $M5$ ($\sim 27\%$) больше площади компоненты $D3$ ($\sim 11\%$) в насыщенном кислородом образце.

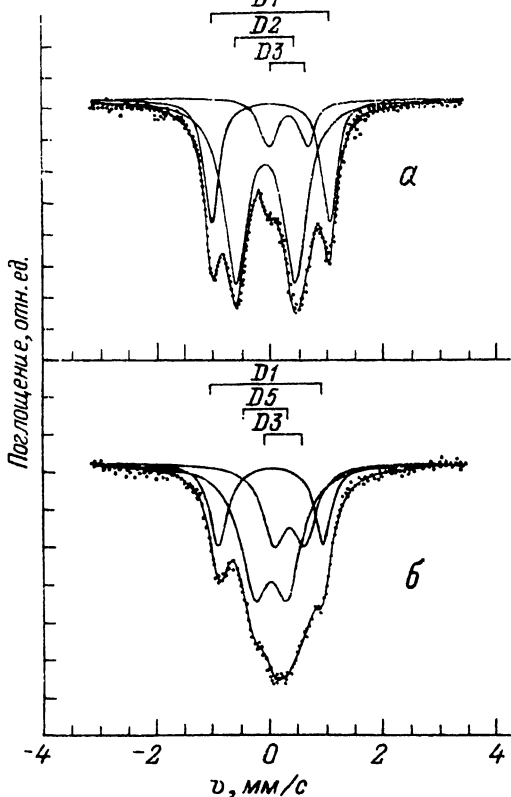
Парамагнитный спектр обедненного кислородом образца можно описать суперпозицией трех дублетов $D1$, $D3$ и $D5$ (рис. 8). Опять (как и в случае образца с $x=0.05$) после удаления кислорода вместо компоненты $D2$ появляется компонента $D5$. Как было показано в работе [7], компонента $D2$ принадлежит атомам Fe в узлах Cu1 с пятикратной кислородной координацией квадратной пирамиды. Тогда меньшую величину QS компоненты $D5$ (по сравнению с $D2$) можно объяснить большим сдвигом атомов Fe внутрь пирамиды по направлению к верхинному кислороду. Более симметричное кислородное окружение должно приводить к уменьшению величины квадрупольного расщепления. Из табл. 3 видно, что при удалении кислорода компонента $D2$ трансформируется в компоненты $D5$ и $D3$, при этом относительная площадь компоненты $D1$ не меняется. Таким образом, при удалении кислорода интенсивность компоненты $D3$ значительно увеличивается. В работе [10] также наблюдался аналогичный эффект, и он объяснялся переходом части атомов Fe из узлов Cu1 в Cu2 при удалении кислорода. Если это действительно так, то возникает некоторое противоречие между мессбауэровскими и нейтронографическими данными. Для выяснения этих

Таблица 3

Параметры мессбауэровских спектров в парамагнитной области для обогащенных и обедненных кислородом образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_y$

T, K	y		$QS, \text{мм/с}$	$IS, \text{мм/с}$	$S_{\text{Fe}}, \%$	$HW, \text{мм/с}$
270	7.07	$D1$	2.05	0.05	27	0.30
		$D2$	1.03	-0.05	62	0.48
		$D3$	0.68	0.38	11	0.33
456	6.36	$D1$	1.83	0.01	26	0.38
		$D5$	0.59	-0.01	46	0.57
		$D3$	0.55	0.31	28	0.48
Ошибка			0.01	0.01	2	0.02

Рис. 8. Экспериментальные мессбауэровские спектры (точки) в парамагнитной области температур для обогащенного (а) и обедненного (б) кислородом образцов с $x = 0.10$.



Показаны разложение спектра на составляющие дублеты и огibaющая кривая (сплужные линии). Штрих-диаграммами указано положение резонансных линий в каждом дублете. а: $T = 295$ К, $y = 6.07$; б: $T = 456$ К, $y = 6.36$.

противоречий мы планируем сделать в ближайшее время некоторые дополнительные исследования.

Температурная зависимость поля H_{hf} для компонент $M2$ и $M3$ в образце с $x = 0.10$, $y = 6.36$ сильно отличается от аналогичной зависимости в образце с $x = 0.05$, $y = 6.48$. Низкотемпературная точка магнитного упорядочения T_{m1} , наблюдаемая для $x = 0.05$ (рис. 4), возрастает до значения $T_{m2} = 435$ К в случае $x = 0.10$ (рис. 7). Из рис. 7 видно, что магнитные компоненты $M2$ и $M3$ как бы подмагничиваются подрешеткой $Cu2$ и для всех компонент наблюдается только одна высокотемпературная точка магнитного упорядочения. Это означает, что в этом образце появляется сильное обменное взаимодействие между атомами меди (и, возможно,

железа) в узлах $Cu2$ и между атомами железа в узлах $Cu1$. Магнитно независимые подрешетки $Cu1$ и $Cu2$ образца с $x = 0.05$ становятся сильно связанными в случае $x = 0.10$. Это может быть вызвано увеличением концентрации Fe и/или более низким содержанием кислорода в образце с $x = 0.10$. Наши данные по нейтронной дифракции [6] указывают на появление в этом образце дальнего антиферромагнитного порядка в подрешетках $Cu1$ и $Cu2$ с магнитной структурой, аналогичной наблюдавшейся ранее для аналогичной системы, допированной кобальтом, $YBa_2(CuCo)_3O_y$ [11] (структура типа AF2). Таким образом, можно предположить, что упорядочение атомов Fe типа спинового стекла в узлах $Cu1$ начинает преобразовываться в дальний антиферромагнитный порядок, возможно, типа AF2. В области температур 200—250 К (рис. 7) мы наблюдали интересную аномалию в температурной зависимости H_{hf} , где в результате перераспределения интенсивностей линий компоненты $M4$ и $M5$ как бы меняются местами. На других образцах этой серии также наблюдается перераспределение интенсивности между компонентами $M4$ и $M5$ с ростом температуры.

На основе проведенных исследований можно сделать заключение, что в обогащенных кислородом соединениях $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ магнитное упорядочение (по-видимому, типа спинового стекла) в узлах $Cu1$ может сосуществовать со сверхпроводимостью. Температура упорядочения T_{m1} увеличивается с ростом концентрации железа. После удаления кислорода сверхпроводимость исчезает и в узлах $Cu2$ появляется магнитный порядок с температурой упорядочения T_{m2} . В обедненных кислородом образцах с малой концентрацией железа атомы Fe и Cu в подрешетках $Cu1$ и $Cu2$ магнитно не связаны и наблюдаются две различные

точки магнитного упорядочения T_{m1} и T_{m2} . В этом состоянии порядок типа спинового стекла в подрешетке Cu1 или антиферромагнитный порядок типа AF2 [11] может сосуществовать с упорядочением типа AF1 в подрешетке Cu2. При увеличении концентрации железа появляется сильное обменное взаимодействие между подрешетками Cu1 и Cu2, что приводит к одной температуре магнитного упорядочения T_{m2} для обеих подрешеток. Можно предположить, что в этом состоянии устанавливается дальний антиферромагнитный порядок типа AF2.

Авторы благодарны А. Я. Шапиро за синтез и рентгеновский анализ образцов, В. А. Русакову, А. М. Афанасьеву и Е. Ю. Цымбалу за помощь в компьютерной обработке спектров и ценные консультации.

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

Список литературы

- [1] Qui Z. Q., Du Y. W., Tang H., Walker J. C., Bryden W. A. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1987. V. 69. N 3. P. L221—L224.
- [2] Любутин И. С., Смирновская Е. М., Терзиев В. Г., Шапиро А. Я. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. № 4. С. 196—200.
- [3] Tamaki T., Komai T., Ito A., Maeno Y., Fujita T. // *Solid State Comm.* 1988. V. 65. P. 43—52.
- [4] Nowik I., Kowitz M., Felner I., Bauminger E. R. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. N 10. P. 6677—6681.
- [5] Nasu S., Oda Y., Kohara T., Ueda K., Shinjo T., Asayama K., Fujita F. // *Progress in High Temperature Superconductivity.* World Scientific, Singapore, 1989. V. 15. P. 214—220.
- [6] Балагуров А. М., Миронова Г. М., Любутин И. С., Терзиев В. Г., Шапиро А. Я. // *СХФТ.* 1990. Т. 3. № 4. С. 615—624.
- [7] Lyubutin I. S., Terziev V. G., Smirnovskaya E. M., Shapiro A. Ya. // *Physica C.* 1990. V. 169. P. 361—370.
- [8] Katano S., Matsumoto T., Matsushita A., Hatano T., Funahashi S. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. N 4. P. 2009—2016.
- [9] Mirebeau I., Hennion M., Dianoux J., Caignaert V., Moorjani K. // *J. Appl. Phys.* 1990. V. 67. N 9. P. 4521—4523.
- [10] Qui Z. Q., Du Y. W., Tang H., Walker J. C. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1989. V. 78. N 3. P. 359—364.
- [11] Miceli P. F., Tarascon J. M., Barboux P., Greene L. H., Bagley B. G., Hull G. W., Giroud M., Rhyne J. J., Neumann D. A. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 16. P. 12375—12378.

Институт кристаллографии РАН
Москва

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.
В окончательной редакции
9 июня 1992 г.