

Сверхпроводимость и магнитное упорядочение подрешеток меди в керамиках $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$

© В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, О.А. Приходько, А.В. Давыдов

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

(Поступила в Редакцию 20 декабря 1996 г.)

Известно, что в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ с орторомбической решеткой по мере уменьшения содержания кислорода происходит уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , и при $z > 0.6$ сверхпроводимость исчезает, решетка становится тетрагональной и одновременно появляется антиферромагнитное упорядочение подрешетки Cu (2) [1,2]. Замещение в керамике $YBa_2Cu_3O_7$ части атомов меди атомами железа (т.е. образование твердого раствора $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$) сопровождается аналогичными эффектами: по мере возрастания x уменьшается T_c , при $x > 0.05$ происходит перестройка орторомбической решетки в тетрагональную, при $x > 0.45$ сверхпроводимость исчезает [3]. Наиболее существенным моментом является факт сосуществования в керамике $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ в области составов $0.03 < x < 0.45$ сверхпроводимости и магнитного упорядочения атомов железа в узлах меди (последнее установлено методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{57}Fe в большом числе работ [4–7]). Однако остается неясным, связано ли магнитное упорядочение атомов железа в решетке $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ с магнитным упорядочением атомов меди (см., например, [8]).

Для решения этого вопроса перспективным представляется использование эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni): после распада материнского ядра ^{61}Cu в узле меди образуется мессбауэровский зонд ^{61}Ni , ядерные параметры которого позволяют надежно регистрировать магнитное упорядочение в узлах меди [9]. Для исследований были использованы две пары образцов: $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ (орторомбическая модификация, $T_c = 92$ К), $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ (тетрагональная модификация, $T_c < 4.2$ К) и $YBa_2Cu_{2.8}Fe_{0.2}O_{7.03}$ (тетрагональная модификация, $T_c = 50$ К), $YBa_2Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{7.18}$ (тетрагональная модификация, $T_c < 4.2$ К).

Образцы $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ и $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ готовились методом высокотемпературного твердофазного синтеза. В качестве компонент использовались Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 (обогащение по изотопу ^{57}Fe составляло 92%) и $BaCO_3$. После спекания при $900^\circ C$ в течение 20 h на воздухе образцы подвергались отжигу в токе кислорода при температуре $920^\circ C$ в течение 70 h с последующим охлаждением со скоростью 5 K/min. Отжиг образца $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ при температуре $800^\circ C$ в течение 2 h при постоянной откачке приводил к получению $YBa_2Cu_3O_{6.1}$.

Легирование образцов изотопом ^{61}Cu проводилось диффузионным отжигом при $450^\circ C$ в течение 30 min в токе кислорода (кроме образца $YBa_2Cu_3O_{6.1}$, который легировался диффузионным отжигом при $650^\circ C$ в течение 30 min при откачке). Для контрольных образцов не отмечалось изменений структуры, величины T_c или содержания кислорода. Согласно [10], описанная процедура гарантирует вхождение изотопа ^{61}Cu в медные узлы решетки.

Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) снимались при 80 и 4.2 К на промышленном спектрометре, стандартным поглотителем служил сплав $Ni_{0.86}V_{0.14}$ с поверхностной плотностью 1500 mg/cm². Типичные спектры приведены на рис. 1.

В Y-системе атомы меди занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции Cu (1) и Cu (2), заселенные как 1 : 2. В соответствии с этим экспериментальные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) указанных керамик мы представляли как наложение двух мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}Ni^{2+}$ в узлах Cu (1) и Cu (2). Каждый мультиплет описывался суперпозицией либо пяти линий с относительными интенсивностями 10 : 4 : 1 : 6 : 9 (в случае чистого квадрупольного взаимодействия), либо двенадцати линий с относительными интенсивностями 10 : 4 : 1 : 6 : 6 : 3 : 3 : 6 : 6 : 1 : 4 : 10 (в случае комбинированного квадрупольного и зеемановского взаимодействий), а положение линий мультиплета определялось как разность собственных значений E_m^I гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия возбужденного и основного состояний ^{61}Ni

$$E_m^I = mg\beta_N H + \{eQU_{zz}/4I(2I - 1)\} \\ \times \{3m^2 - I(I + 1)\} \{(3 \cos^2 \theta - 1)/2\},$$

где I — спин ядра, H — магнитное поле на ядре, U_{zz} — главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре, θ — угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля, m — магнитное квантовое число, Q — квадрупольный момент ядра, g — ядерный g -фактор, β_N — ядерный магнетон. Приведенная формула справедлива для аксиально-симметричного тензора ГЭП как для $gH \gg eQU_{zz}$, так и для $H = 0$ (но в последнем случае следует брать $\theta = 0^\circ$).

Расчетный спектр подгонялся к экспериментальному методом наименьших квадратов, причем подгоночными параметрами были не параметры отдельных линий, а

параметры гамильтониана H и $U_{zz}\{3\cos^2\theta - 1\}/2$, а также положения центров тяжести мультиплетов. Поскольку в мессбауэровских спектрах ^{61}Ni не наблюдается изомерного сдвига [11], мы следили за тем, чтобы центр тяжести расчетного мультиплета не отклонялся от нулевой скорости больше чем на ± 0.05 мм/с.

Мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ представляет собой суперпозицию двух квадрупольных мультиплетов, отвечающих центрам ^{61}Ni (1) и ^{61}Ni (2). На рис. 1, *a* показаны положения компонент соответствующих мультиплетов и их относительные интенсивности. Отношение площадей под спектрами ^{61}Ni (2) и ^{61}Ni (1) $P = 1.95$ (5), что близко к отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu(1). Полученные параметры спектров следующие: $eQU_{zz} = 32$ (2) МГц для центров ^{61}Ni (1) и $eQU_{zz} = -54$ (2) МГц для спектров ^{61}Ni (2) (здесь Q — квадрупольный момент ядра ^{61}Ni в основном состоянии).

Мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) полупроводниковой керамики $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ (рис. 1, *b*) представляет собой суперпозицию квадрупольного мультиплета, отвечающего центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) ($|eQU_{zz}| < 30$ МГц), и мультиплета, отвечающего центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (2), причем тонкая структура последнего спектра обязана своим происхождением комбинированному сверхтонкому (зеемановскому и электрическому квадрупольному) взаимодействию ($eQU_{zz} = -48$ (3) МГц, $H = 85$ (5) кОе, $\theta = 90$ (10) $^\circ$). Отношение площадей под спектрами ^{61}Ni (2) и ^{61}Ni (1) остается равным отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu (1) в решетке $YBa_2Cu_3O_7$ ($P = 1.97$ (5)). Спектры на рис. 1 иллюстрируют возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) для наблюдения магнитного упорядочения медной подрешетки керамики $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ при уменьшении содержания кислорода.

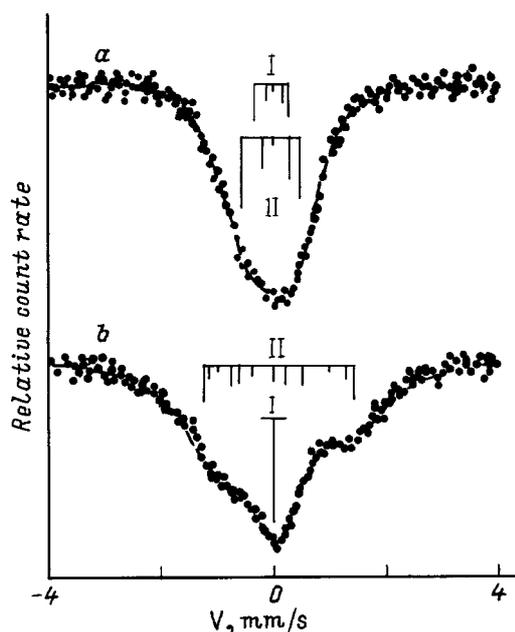


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) при 80 К керамик $YBa_2Cu_3O_{6.96}$ (*a*) и $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ (*b*). Показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II).

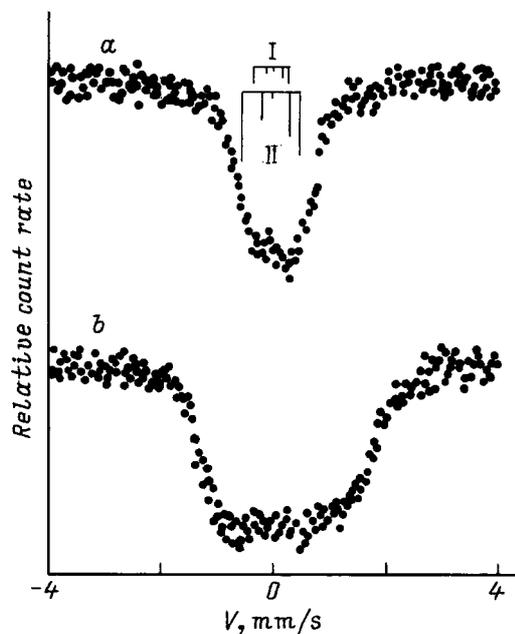


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) при 4.2 К керамик $YBa_2Cu_{2.8}Fe_{0.2}O_{7.03}$ (*a*) и $YBa_2Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{7.18}$ (*b*). Для спектра *a* показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II).

ллюстрируют возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) для наблюдения магнитного упорядочения медной подрешетки керамики $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ при уменьшении содержания кислорода.

Мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_{2.8}Fe_{0.2}O_{7.03}$ представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рис. 2, *a*), параметры которых близки к параметрам соответствующих спектров керамики $YBa_2Cu_3O_{6.96}$, хотя отношение площадей под спектрами ^{61}Ni (2) и ^{61}Ni (1) существенно отличается от ожидаемого значения ($P = 4.0$ (4)). Это, очевидно, связано как с уменьшением доли центров Cu (1) (из-за частичного замещения части узлов Cu (1) примесными атомами железа), так и с влиянием на параметры мессбауэровских спектров ^{61}Ni примесных атомов железа (что уменьшает долю невозмущенного спектра от атомов ^{61}Ni (1)).

Для керамики $YBa_2Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{7.18}$, в которой сверхпроводимость подавлена, в мессбауэровских спектрах ^{61}Cu (^{61}Ni) наблюдается зеемановское расщепление (рис. 2, *b*). К сожалению, разрешение спектров последней керамики оказалось недостаточным для выделения из экспериментальных спектров компонент, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) и Cu (2). Таким образом, как и в случае керамик $YBa_2Cu_3O_{7-z}$, для керамик $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ имеется очевидная корреляция между появлением магнитного упорядочения одной из медных подрешеток и исчезновением явления сверхпроводимости.

Для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ были также измерены мессбауэровские спектры ^{57}Fe (в качестве стандартного источника использовался ^{57}Co в палладии). В согласии с литературными данными при $T < 50\text{ K}$ спектры представляют собой плохо разрешенные зеемановские мультиплеты, отвечающие примесным атомам железа в узлах $\text{Cu}(1)$ в состоянии типа "спинового стекла". Таким образом, мы должны констатировать отсутствие корреляции между магнитным упорядочением примесных атомов железа в подрешетке $\text{Cu}(1)$ и магнитным упорядочением медных подрешеток керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$. Однако повышение концентрации железа (переход к $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$) сопровождается как полным подавлением сверхпроводимости, так и появлением магнитного упорядочения медной подрешетки. Поскольку в последней керамике часть атомов железа стабилизируется в подрешетке $\text{Cu}(2)$, очевидно, именно с этими атомами железа и следует связывать появление магнитного упорядочения медной подрешетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете (грант № 95-0-7.0-80).

Список литературы

- [1] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Grabtree, H. Clans, W.K. Kwok. *Phys. Rev.* **B41**, 1863 (1990).
- [2] H. Yasuoka, T. Shimizu, T. Imai, S. Sasaki, Y. Ueda, K. Kosuge. *Hyperfine Interact* **49**, 167 (1989).
- [3] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, P. Zoliker. *Phys. Rev.* **B39**, 6667 (1989).
- [4] Z.Q. Qiu, Y.W. Du, H. Tang, J.C. Walker. *J. Magn. Mater.* **78**, 359 (1989).
- [5] T. Tamaki, T. Komai, A. Ito, Y. Maeno, T. Fujita. *Solid State Commun.* **65**, 43 (1988).
- [6] S. Suhran, J. Chadwick, D.B. Hannon, D.H. Janes, M.F. Thomas. *Solid State Commun.* **70**, 817 (1989).
- [7] M. Takano, Z. Hiroi, H. Mazaki, Y. Bando, Y. Takedo, R. Kanno. *Physica* **C153/155**, 860 (1988).
- [8] D. Hechel, I. Nowik, E.R. Bauminger, I. Felner. *Phys. Rev.* **B42**, 2166 (1990).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Ч.С. Саидов, П.П. Серегин, С.И. Бондаревский, О.К. Щербатюк. *СФХТ* **5**, 1339 (1992).
- [10] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, Ч.С. Саидов, П.П. Серегин, О.К. Щербатюк. *ФТТ* **34**, 7, 2294 (1992).
- [11] J.C. Love, F.E. Obenshain, G. Czjzek. *Phys. Rev.* **B3**, 2837 (1971).