

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОДРЕШЕТОК МЕДИ В КЕРАМИКАХ $YBa_2Cu_3-xFe_xO_{7+y}$

К. Х. БАБАМУРАТОВ, И. Т. КАРАБАЕВ, А. Ч. ЖУРАЕВ

(Термезский инженерно-технологический институт, Узбекистан)

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). Замещение в керамике $YBa_2Cu_3O_7$ части атомов меди атомами железа (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. 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. Однако остается неясным, связано ли магнитное упорядочение атомов железа в решетке $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ с магнитным упорядочением атомов меди.

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. 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 состав ляло 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 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 $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$ с поверхностной плотностью 1500 мг/см². Типичные спектры приведены на рисунке 1.

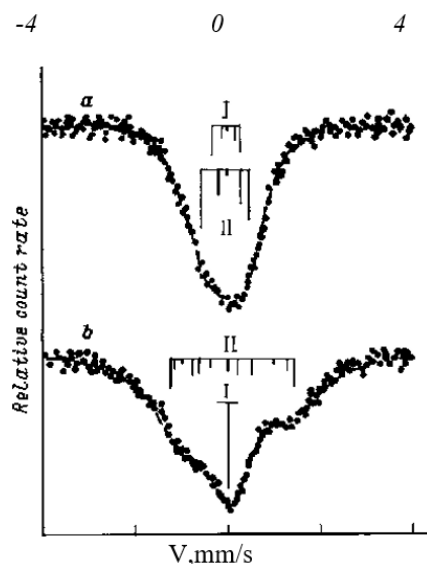


Рисунок 1. – Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) при 80 К керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ (б). Показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II)

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 $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Си (1) и Си (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^l гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия возбужденного и основного состояний ^{61}Ni

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

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;

0_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 $0 = 0^\circ$).

Расчетный спектр подгонялся к экспериментальному методом наименьших квадратам, 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, мы следили за тем, чтобы центр тяжести расчетного мультиплета не отклонялся от нулевой скорости больше чем на $\pm 0,05$ мм/с.

Мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ представляет собой суперпозицию двух квадрупольных мультиплетов, отвечающих центрам ^{61}Ni (1) и ^{61}Ni (2). На рисунке 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ (рисунок 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 (зеemannовскому и электрическому квадрупольному) взаимодействию $eQU_{zz} = -48$ (3) МГц, $H = 85$ (5) кОе, $\theta = 90^\circ$ (10). Отношение площадей под спектрами ^{61}Ni (2) и ^{61}Ni (1) остается равным отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu (1) в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($P = 1,97$ (5)). Спектры на рисунке 1 иллюстрируют возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{61}Cu (^{61}Ni) для наблюдения магнитного упорядочения медной подрешетки керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ при уменьшении содержания кислорода.

Мессбауэровский спектр ^{61}Cu (^{61}Ni) сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рисунок 2, *a*), параметры которых близки к параметрам соответствующих спектров керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$, 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$, в которой сверхпроводимость подавлена, в мессбауэровских спектрах ^{61}Cu (^{61}Ni) наблюдается зеемановское расщепление (рисунок 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$, для керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3A}\text{Fe}_V\text{O}_{7+y}$ имеется очевидная корреляция между появлением магнитного упорядочения одной из медных подрешеток и исчезновением явления сверхпроводимости.

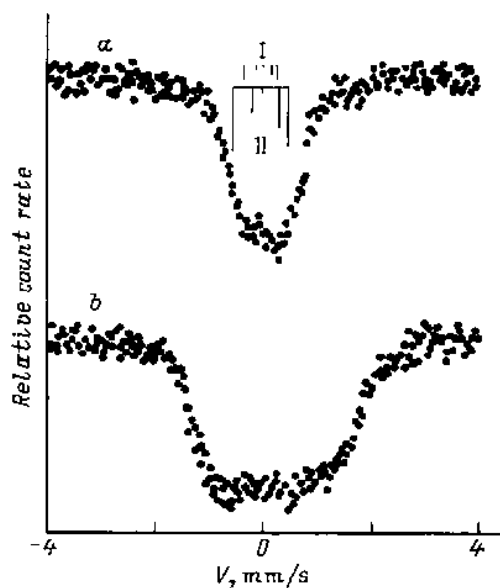


Рисунок 2. – Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{61}Cu (^{61}Ni) при 4,2К керамик $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ (*a*) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$ (*b*). Для спектра *a* показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам $^{61}\text{Ni}^{2+}$ в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II)

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 паллади). В согласии с литературными данными при $T < 50$ К спектры представляют собой плохо разрешенные зеемановские мультиплеты, отвечающие примесным атомам железа в узлах Cu (1) в состоянии типа «спинового стекла». Таким образом, мы должны констатировать отсутствие корреляции между магнитным упорядочением примесных атомов железа в подрешетке 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 Cu (2), очевидно, именно с этими атомами железа и следует связывать появление магнитного упорядочения медной подрешетки.

ЛИТЕРАТУРА

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. Tafto, 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. Suharan, 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 C*153/155, 860 (1988).
8. D. Hechel, I. Nowik, E.R. Bauminger, I. Felner. *Phys. Rev.* B42, 2166 (1990).