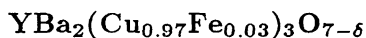


МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПАРАМЕТРОВ ТЕНЗОРОВ

ГЭП АТОМОВ Fe В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ



А.С.Камзин, Л.А.Григорьев

Методом мессбауэровской спектроскопии проведены исследования ВТСП-пленок состава $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})_3\text{O}_{7-\delta}$, полученных методом магнетронного распыления. Из мессбауэровских спектров, снятых при различных значениях угла θ , образуемого волновым вектором гамма-излучения и осью C элементарной ячейки в пленке, определены параметры асимметрии, величины и знаки главных компонент V_{zz} тензоров градиента электрического поля для атомов Fe, занимающих различные позиции в кристаллической решетке матрицы.

Наиболее перспективными для изучения природы ВТСП, а также их практического применения являются ВТСП-материалы в виде пленок. Для исследования механизма сверхпроводимости в ВТСП-материалах широко используется метод допирования различными ионами, замещающими в кристаллической решетке положение Cu и приводящими к существенным изменениям кристаллографических, магнитных и сверхпроводящих свойств этих соединений.

Использование в качестве допирующего элемента ионов железа, обычно замещающего ионы Cu, имеет ряд особенностей. С одной стороны, ионы железа создают ряд интересных воздействий на сверхпроводимость и структуру. Так, при введении ионов Fe наблюдается фазовый переход от орторомбической к тетрагональной структуре, когда концентрация ионов железа превышает 3% от Cu, причем без сильного подавления температуры перехода в сверхпроводящую фазу T_c . Таким образом, при допировании ионами Fe на величину менее 3% можно исследовать неискаженную структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Кроме того, ионы Fe обладают магнитным моментом и возникает интересное явление сосуществования сверхпроводимости и магнетизма. С другой стороны, ионы Fe наиболее удобны для мессбауэровской спектроскопии, что позволяет эффективно использовать ее для изучения свойств ВТСП-материалов [1,2].

Мессбауэровская спектроскопия извлекает информацию о градиентах электрического поля (ГЭП) в системе кристаллографических осей в различных позициях, занимаемых ионами Fe, и позволяет идентифицировать эти положения и их ближайших соседей. Исследования такого рода в ВТСП-материалах выполнены в основном на ориентированных поликристаллических порошках с регистрацией гамма-квантов,

прошедших через исследуемый образец [3-7]. Однако результаты, полученные в этих работах, противоречивы. Для таких экспериментов наиболее благоприятно использование монокристаллов, получение которых в размерах, необходимых для мессбауэровских измерений, достаточно затруднительно. Тем не менее недавно ряд авторов обошли эти сложности и провели мессбауэровские исследования на монокристаллах [8,9]. В [10-11] проведены аналогичные исследования на допированных ионами железа ВТСП-пленках, синтезированных методом лазерного распыления керамической мишени. Таким образом, противоречивость выводов в публикациях, посвященных определению параметров тензоров ГЭП атомов Fe в ВТСП-материалах, требует дальнейших исследований.

В настоящей работе приведены результаты мессбауэровских исследований параметров тензоров ГЭП атомов Fe в ВТСП-пленках состава $YBa_2(Cu_{0.97}Fe_{0.03})_3O_{7-\delta}$. Пленки приготовлены методом магнетронного распыления композитной мишени, состоящей из керамической таблетки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, на которую в зоне распыления установлены пластинки из железа. Для сравнения были также осаждены ВТСП-пленки по обычной технологии распыления керамической мишени $YBa_2(Cu_{0.97}Fe_{0.03})_3O_{7-\delta}$, допирующий элемент в который был введен в виде окиси Fe_2O_3 еще в процессе синтеза. В качестве подложек использовались монокристаллы окиси магния ориентации (100). Подробности способа синтеза пленок распылением композитной мишени даны в [13,14].

Измерения критической температуры проведены резистивным четырехзондовым методом. Структурные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре на $Cu K_\alpha$ -излучении. Мессбауэровские спектры были получены на спектрометре [15] в режиме постоянных ускорений. Источник гамма-квантов $Co^{57}(Rh)$ находился при комнатной температуре.

Для мессбауэровских исследований керамических мишеней из них приготавливались порошковые поглотители и спектры снимались традиционным методом МС (ТМС) с регистрацией гамма-излучения в геометрии пропускания через поглотитель. Метод ТМС не применим для исследования тонких пленок на подложках, и в этом случае использовался метод МС с регистрацией конверсионных и Оже-электронов (КЭМС) в геометрии обратного рассеяния. Для регистрации электронов использовался проточный пропорциональный детектор, описанный в [16]. Рабочим газом в детекторе служила смесь $H_2 + 5\%CH_4$.

Осажденные как из композитных, так и керамических мишеней пленки имели состав $YBa_2(Cu_{0.97}Fe_{0.03})_3O_{7-\delta}$ и толщину 1200 Å. Температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 75$ К, ширина перехода 4 К. Рентгеновская дифрактометрия показала, что кристаллографическая ось C в пленках перпендикулярна плоскости поверхности подложки, тогда как ориентация осей a и b не выделена в плоскости кристалла.

Были сняты мессбауэровские спектры ВТСП-пленок, осажденных как из композитных, так и из керамических мишеней, а также самих керамических мишеней, допированных в процессе их спекания. Спектры, полученные при комнатной температуре методами ТМС и КЭМС на порошках и пленках, приведены на рис. 1. Экспериментальные спектры ВТСП-пленок, осажденных из керамической мишени, идентичны

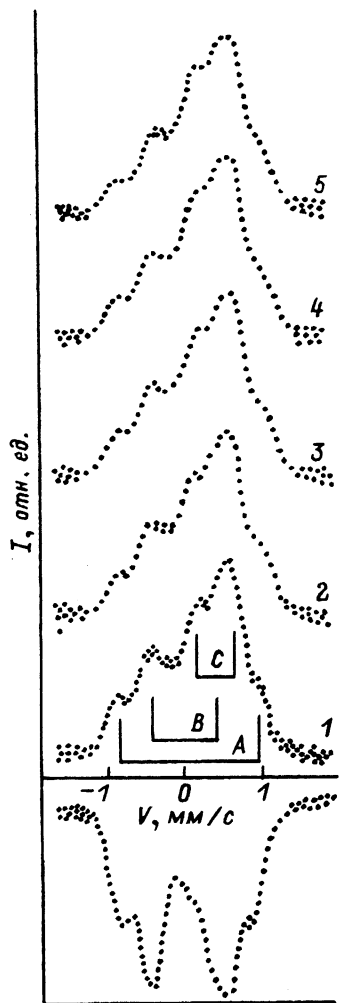


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ керамики (нижний спектр) и пленки, полученные при $\theta = 0, 15, 30, 45$ и 54.7° (спектры 2, 3, 4 и 5 соответственно).

спектрам пленок, полученных из композитной мишени (рис. 1). Наблюдаемые спектры поликристаллического образца аналогичны спектрам, опубликованным в многочисленных работах, посвященных исследованиям ВТСП-керамик Y-Ba-Cu-O , имеющих соответствующий процент допирования ионами Fe. На рис. 1 показаны также КЭМС-спектры пленок, полученные при условии, что угол θ , образованный волновым вектором гамма-излучения и кристаллографической осью C , принимает значения, равные 0, 15, 30, 45 и 54.7° .

Сравнение экспериментальных спектров показало хорошее согласие со спектрами, полученными на пленках, синтезированных методом лазерного распыления [10-12], тогда как мессбауэровские спектры монокристаллов [8,9], представляют собой «инверсные» по шкале скоростей спектры пленок. Нужно отметить, что величина вероятности эффекта Мессбауэра в пленке, полученная авторами работы [12], приблизительно в два раза меньше величины, полученной в настоящей

Таблица 1

Величины изомерных химических сдвигов (относительно металлического железа) (δ), квадрупольных расщеплений (Δ) и ширин линий (Γ) при комнатной температуре для A , B и C дуплетов, полученных из мессбауэровских спектров пленки $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})_3\text{O}_{7-\delta}$

	Позиции Fe		
	A	B	C
δ , мм/с	1.888 ± 0.02	0.832 ± 0.03	0.538 ± 0.02
Δ , мм/с	0.022 ± 0.02	-0.048 ± 0.014	0.331 ± 0.01
Γ , мм/с	0.267 ± 0.03	0.516 ± 0.02	0.390 ± 0.04

работе. Такое различие может быть связано с тем, что эффективность регистрации электронов используемого нами детектора выше, чем применяемого в [12].

Полученные спектры были обработаны на ЭВМ с использованием модели, согласно которой ионы Fe замещают ионы Cu, образуя три различных положения. Таким образом, разложение проводилось на три квадрупольных дублета, соответствующих этим положения ионов железа. На рис. 1 эти дублеты обозначены A , B и C по мере убывания величины квадрупольного расщепления. При обработке экспериментальных спектров какие-либо ограничения на ширины и интенсивности линий не накладывались, за исключением того, что в дублетах ширины линий приравнявались попарно. Результаты обработки показали, что удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических спектров может быть получено только при использовании вышеуказанной модели. Ширины линий, квадрупольные расщепления, изомерные химические сдвиги и отношения интенсивностей линий, полученные из экспериментальных спектров, приведены в табл. 1.

Обращает на себя внимание то, что линии дублетов B и C шире, чем линии дублетов A (табл. 1), что совпадает с наблюдениями авторов при исследованиях пленочных образцов [12], но отличается от данных работы [8], полученных на монокристаллах. Интенсивности линий ионов железа в C -подрешетке существенно выше на спектрах пленочных образцов по сравнению со спектрами, полученными на поликристаллах. Аналогичные результаты были получены авторами работ [8-12].

Результаты обработки спектров, полученных при различных углах θ между кристаллографической осью C и направлением гамма-излучения, показали, что такие параметры, как изомерный химический сдвиг δ , квадрупольное расщепление Δ и ширины линий Γ , для всех квадрупольных дублетов не зависят от угла θ . Этот результат также свидетельствует о корректности разложения на три дублета с точки зрения адекватного описания экспериментальных спектров.

В мессбауэровской спектроскопии на спектрах монокристаллических образцов наблюдается асимметрия линий квадрупольного дублета (I_-/I_+), т.е. отношение площадей линий квадрупольного дублета положительной и отрицательной скоростей не равно единице. Теоретически асимметрия квадрупольного дублета обусловлена угловой зависимостью интенсивностей линий квадрупольных компонент, природой упорядочения кристалла и направлением распространения

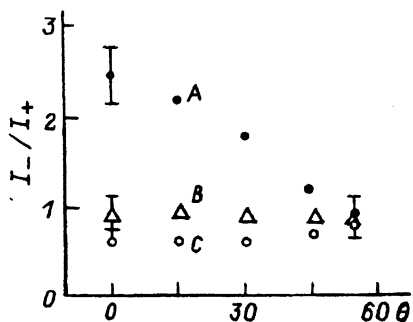


Рис. 2. Угловая зависимость отношения интенсивностей левой и правой линий I_-/I_+ дуплета A, B и C.

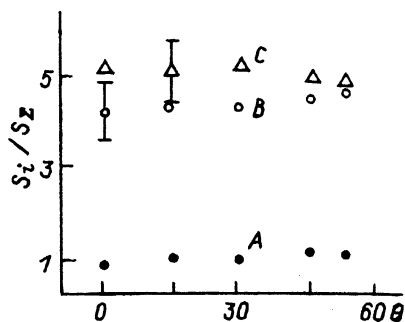


Рис. 3. Отношения площадей дуплетов A, B и C к суммарной площади спектра S_i/S_Σ в зависимости от угла θ .

гамма-луча относительно кристаллографических осей. Вследствие малой эффективной толщины нашего поглотителя можно пренебречь эффектами толщины и наблюдаемую асимметрию I_-/I_+ считать угловым распределением, которая определяется формулой [17]

$$I_- = (1 + a^2/3)(1 + \cos^2 \theta) + \frac{4}{3}a^2 \sin^2 \theta + \frac{2a}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta \cos \varphi,$$

$$I_+ = \left(\frac{1}{3} + a^2\right)(1 + \cos^2 \theta) + \frac{4}{3} \sin^2 \theta - \frac{2a}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi, \quad (1)$$

где

$$a = (\eta/\sqrt{3})(1 + \sqrt{1 + (\eta^2/3)}),$$

η — параметр асимметрии тензора ГЭП; θ, φ — углы, определяющие направление гамма-луча в системе главных осей тензора ГЭП.

Из экспериментальных спектров были получены соотношения интенсивностей I_-/I_+ для различных положений ионов железа. Эти величины в зависимости от угла θ приведены на рис. 2. Для A положение зависимости I_-/I_+ от θ начинается от соотношений $I_-/I_+ = 2.5$ при $\theta = 0$ и монотонно понижается до 1.0 при $\theta = 54.7^\circ$. Для C положение наблюдается противоположная картина: при $\theta = 0$ соотношение $I_-/I_+ = 0.7$ и растет до 1 при $\theta = 54.7^\circ$. Для B положение соотношение I_-/I_+ не зависит от θ . При подгонке экспериментальных зависимостей интенсивностей линий от угла θ на основе формул (1) было сделано лишь одно ограничение, обусловленное симметрией элементарной ячейки: главные оси тензора ГЭП предполагались параллельными кристаллографическим осям и аналогично [8] рассматривалось шесть вариантов взаимной ориентации главных осей тензора ГЭП и кристаллографических осей.

Интенсивности линий в дублетах на спектрах, полученных при условии, что волновой вектор гамма-излучения направлен под углом $\theta = 54.7^\circ$ относительно кристаллографической оси C, в пределах ошибки эксперимента равны друг другу, т.е. $I_-/I_+ = 1$, что совпадает с расчетами по формуле (1).

Параметры тензора ГЭП для положений ионов железа, обозначенных *A*, *B* и *C*, для пленки $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.97}\text{Fe}_{0.03})_3\text{O}_{7-\delta}$

Ориентация η	Позиции Fe		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
	$V_{zz} \parallel C$ 1	$V_{zz} \perp C, V_{yy} \perp C$ 0.8	$V_{zz} \perp C$ 0

Кривые, соответствующие наилучшей подгонке, показаны на рис. 2 сплошными линиями. Значения η и ориентация оси V_{zz} относительно кристаллографической оси *C* приведены в табл. 2. Для *C* положений наблюдаются совпадения с результатами исследований пленочных образцов [10,11], тогда как для *A* и *B* положений имеются расхождения. Результаты, полученные на монокристаллических образцах [8], являются промежуточными между данными нашей работы и данными, приведенными в [10,11]. Главная ось тензора ГЭП направлена вдоль кристаллографической оси *C* для позиций *A* и *B* и перпендикулярна оси *C* для позиции *C* (табл. 2).

На рис. 3 представлены зависимости отношений площадей дублетов S_i к площади всего спектра S_Σ от угла θ . Видно, что отношение S_i/S_Σ в пределах ошибки эксперимента не меняется при изменении θ . Отсюда следует, что различий в угловых зависимостях вероятности резонансного поглощения для различных положений ионов Fe, связанных с характером анизотропии тензора среднеквадратичных смещений атомов в этих позициях, не наблюдается.

Основные выводы, которые могут быть сделаны по результатам настоящей работы, формулируются следующим образом.

Совокупность экспериментальных данных наилучшим образом объясняется в рамках представлений о наличии трех парциальных дублетов спектров. Дублет *A* обусловлен атомами Fe, локализованными в позиции Cu(2), т.е. в слоях Cu-O, координационное число 5. Дублет *B* обусловлен атомами Fe, локализованными в позиции Cu(1), т.е. в цепочках Cu-O, координационное число 4. Малоинтенсивный дублет *C* с наименьшим положительным химическим сдвигом обусловлен атомами Fe, локализованными в позиции Cu(1), координационное число 6.

Список литературы

- [1] Стукан Р.А., Макаров Е.Ф. // Хим. Физика. 1990. Т. 9. В. 1. С. 23-49.
- [2] Зубов И.В. // Обзоры по ВТСП. М., 1990. В. 1. С. 105-121.
- [3] Brand R.A. et al. Physica C. 1988. V. 156. P. 539-546.
- [4] Dalmas de Reotier et al. // Hyperfine Interac. 1990. V. 55. P. 1261-1266.
- [5] Brand R.A. et al. Hyperfine Interac. 1990. V. 55. P. 1229-1242.
- [6] Boolchand P. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11313-11316.
- [7] Chechersky V., Nath A. // Hyperfine Interac. 1992. V. 72. P. 173-189.
- [8] Зубов И.В. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1442-1448.
- [9] Zubov I.V., Pyushin A.S., Kuz'min R.N. et al. // Hyperfine Interact. 1990. V. 55. P. 1417-1422.

- [10] Dengler J., Ritter G., Saeman-Ischenko G., Roas B. et al. // Physica C. 1989. V. 162-164. P. 1297-1298.
- [11] Dengler J., Ritter G., Saeman-Ischenko G., Roas B. et al. // Hyperfine Interac. 1990. V. 55. P. 1267-1272.
- [12] Dengler J., Ermann G., Ritter G., Markl J. et al. // Hyperfine Interac. 1992. V. 70. P. 1197-1203.
- [13] Вараш И.С. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 9. С. 2947-2954.
- [14] Камзин А.С. и др. // СФХТ. 1993. Т. 6. № 1. С. 64-70.
- [15] Камзин А.С., Иркаев С.М., Мальцев Ю.Н., Григорьев Л.А. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 74-80.
- [16] Камзин А.С., Русаков В.П. // ПТЭ. 1989. № 5. С. 56-58.
- [17] Химическое применение мессбауэровской спектроскопии. Сб. статей / Под ред. В.И.Гольданского, А.И.Крижанского, В.В.Храпова. М.: Мир, 1970. 502 с.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
21 апреля 1993 г.