

УДК 537.312.62

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КИСЛОРОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКЕ

А. М. Хасанов, С. С. Царевский, А. Б. Либерман

Проведены мёссбауэровские исследования сверхпроводящей керамики состава $YBa_2Cu_{2.97}Fe_{0.03}O_x$ с критической температурой перехода 92 К. Измерения проводились на образцах трех типов: синтезированных по стандартной технологии, закаленных от 800 °С на воздухе и восстановленных отжигом в кислороде при 800 °С. Это позволило выделить пять возможных положений ионов Fe^{3+} , замещающих ионы меди в позициях Cu1 и Cu2. Показано, что квадрупольные расщепления, сдвиги линий и относительные интенсивности компонент спектров, соответствующих ионам железа, локализованным в позициях Cu1, хорошо описываются наличием кислородно-дефектных позиций в структуре керамики при $x < 7$. Рассмотрены возможные типы упорядочения ионов кислорода в структуре.

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в соединениях типа $YBa_2Cu_3O_7$ [1] поставило вопрос о роли ионов кислорода в этих веществах. В этой связи могут оказаться полезными мёссбауэровские исследования, поставляющие информацию локального характера об особенностях кристаллической и электронной структур вблизи мёссбауэровского изотопа.

Нами синтезированы соединения $YBa_2Cu_{2.97}Fe_{0.03}O_x$ по известной технологии [2] с критической температурой 92 К. Влияния малой добавки железа на сверхпроводящие свойства не обнаружено. Рентгеноструктурные исследования проводились в диапазоне температур 80—300 К после спекания и после всех воздействий на образец. Установлено, что все исходные соединения однофазны и обладают ромбической структурой с параметрами элементарной ячейки: $a=3.814 \text{ \AA}$, $b=3.878 \text{ \AA}$, $c=11.634 \text{ \AA}$.

Мёссбауэровские исследования проводились при температурах от 80 до 300 К на ядрах Fe^{57} . Типичный мёссбауэровский спектр образца после стандартного синтеза представлен на рис. 1, а. Сложная структура спектра затрудняет его интерпретацию. В спектрах образцов, различающихся условиями синтеза (например, продувка воздухом, кислородом), отношение интенсивностей компонент может меняться. Известно, что при нагревании выше 800 °С происходит структурный фазовый переход из ромбической фазы в тетрагональную, сопровождающийся заметной потерей кислорода образцом [3]. Для изучения тетрагональной фазы был осуществлен прогрев образца до 800 °С в течение 2 ч с последующей закалкой на воздухе. Рентгеноструктурные исследования показали изменение симметрии решетки из ромбической в тетрагональную и отсутствие посторонних фаз. Сверхпроводимость при этом исчезает. В мёссбауэровских спектрах таких образцов основной составляющей является квадрупольный дублет FeI , который легко идентифицируется в других спектрах. Низкоскоростная компонента дублета $Fe3$ также хорошо разрешена во всех спектрах. Сравнением рис. 1, а и б однозначно идентифицируется квадрупольный дублет $Fe2$. Повторным отжигом в кислороде в течение 2 ч при 800 °С сверхпроводящие свойства восстанавливаются. Мёссбауэровский спектр образца показан на рис. 1, в. Такой спектр удовлетворительно описыва-

| По- ли- ция | Рис. 1, а | | | Рис. 1, б | | | Рис. 1, в | | | | |
|-------------------|--------------|------------|------------|--------------|------|------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| | 300 К | | | | | | 300 К | | | 80 К | |
| | отн. инт. | ИС | КР | отн. инт. | ИС | КР | отн. инт. | ИС | КР | ИС | КР |
| Fe 1 | 52 | 0.05 | 2.01 | 81 | 0.1 | 1.97 | 22 | 0.03 | 2.01 | 0.15 | 2.02 |
| Fe 2 | 18 | 0.00 | 1.17 | | | | 33 | -0.05 | 1.21 | 0.11 | 1.24 |
| Fe 3 | 18 | 0.28 | 0.64 | 19 | 0.30 | 0.61 | 8 | 0.26 | 0.63 | 0.40 | 0.66 |
| Fe 4 | 2 | -0.16 | 1.55 | | | | 34 | -0.17 | 1.59 | -0.02 | 1.61 |
| Fe 5 | 10 | 0.52 | 0.40 | | | | 2 | 0.42 | 0.30 | 0.58 | 0.30 |
| | | ± 0.03 | ± 0.03 | | | | | ± 0.03 | ± 0.03 | ± 0.03 | ± 0.03 |

Примечание. Квадрупольные расщепления (КР) и изомерные сдвиги (ИС) приведены в мм/с относительно α -Fe.

ется шестью компонентами, однако при этом получаются anomalно большие для Fe 2 и anomalно малые для Fe 1 значения параметра асимметрии A квадрупольного дублета. Так, для компонент дублета Fe 1 $A=0.3$. Поскольку нижний предел для этой величины составляет $A=0.6$, следует предположить, что в области низкоскоростной компоненты дублета Fe 1 присутствует посторонняя составляющая. Значительная асимметрия дублета Fe 2 также, по-видимому, объясняется присутствием дополнительной компоненты в высокоскоростной части этого дублета. Исходя из одинаковой интенсивности этих дополнительных компонент, можно предположить, что они относятся к дублету Fe 4. Кроме того, для удовлетворительного описания центральной части некоторых спектров потребовалось введение дублета Fe 5. Этот дублет, как и дублет Fe 4, в спектрах не разрешается, однако такое разложение приводит к описанию спектров сим-

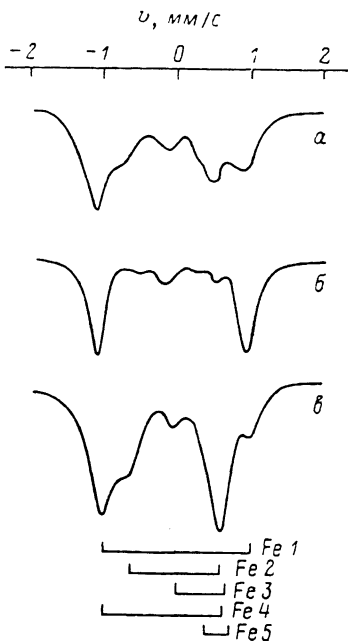


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры Fe^{57} в $YBa_2Cu_{2.97}Fe_{0.03}O_x$ при 300 К после стандартного синтеза (а), закалки от 800 °С (б) и отжига в кислороде (в).

метричными дублетами, какие и наблюдаются при полном разрешении дублетов Fe 1 и Fe 3 в спектре на рис. 1, б. Результаты обработки собраны в таблице.

Величины изомерных сдвигов для дублетов Fe 1, Fe 2, Fe 4 могут быть отнесены к ионам Fe^{3+} в низкой координации либо к Fe^{4+} в высокой [4]. Из таблицы видно, что величины квадрупольных расщеплений практически не изменяются при понижении температуры от 300 до 80 К. Это указывает на решеточный характер градиента электрического поля (ГЭП) на ядре ^{57}Fe . Решеточный вклад в ГЭП является основным для иона Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, поэтому указанные компоненты скорее всего относятся к ионам железа Fe^{3+} . Изомерный сдвиг для дублета Fe 3 соответствует трехвалентным ионам железа в пятикратной кислородной координации. Для такого окружения характерны величины сдвигов ~ 0.30 мм/с (300 К) [5]. Величина изомерного сдвига для компоненты Fe 5 согласуется с величинами сдвигов для ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации [6].

По данным [7], в структуре исследуемого соединения для катионов возможны десятикратная (ионы Ва), восьмикратная (ионы Y), плоская четырех- и пятикратная (ионы меди Cu 1 и Cu 2) кислородные координации. Кроме того, при наличии кислородных дефектов (при $x < 7$), которые локализованы в плоскости катионов Cu 1, возможны соответствующие кислородно-дефектные координации Cu 1⁺. Проведенные расчетные оценки в рамках модели точечных зарядов для ГЭП на ядре ионов металлов дали следующие соотношения величин квадрупольного расщепления для позиций Cu 1, Cu 1⁺, Cu 1²⁺, Cu 2 — 1 : 0.75 : 1.1 : 0.5. Относительные величины квадрупольного расщепления в восьми- и десятикратной координациях невелики ~0.1. Совместный анализ величин квадрупольного расщепления и изомерного сдвига указывает на то, что ионы Fe³⁺ замещают

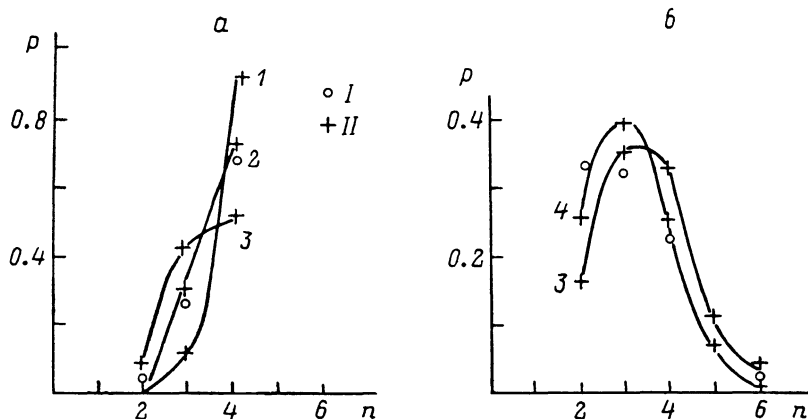


Рис. 2. Относительные интенсивности компонент (I), соответствующих кислородной координации n , и вероятности различных окружений ионов железа (II) в позициях Cu 1 для спектров а, б (рис. 1).

а — упорядоченная модель, спектр а; б — разупорядоченная модель, спектр б. х: 1 — 6.95, 2 — 6.85, 3 — 6.75, 4 — 6.60.

ионы меди в позициях Cu 1 и Cu 2 (см. таблицу). Дублет Fe 3 соответствует ионам железа в позициях Cu 2. С этим согласуется тот факт, что доля компоненты Fe 3 в спектрах остается примерно одинаковой, в то время как доля остальных компонент в спектрах а—б (рис. 1) сильно меняется. Действительно, при температуре 800 °С подвижность катионов невысока и изменение интенсивностей компонент объясняется главным образом изменением концентрации кислорода в составе образца. Тогда дублеты Fe 1, Fe 2 и Fe 3 следует сопоставить позициям в плоскости Cu 1. Такими могут являться бездефектная (Cu 1), дефектная (Cu 1⁺) и дважды дефектная (Cu 1²⁺) по кислороду позиции. Величины сдвигов и квадрупольных расщеплений хорошо согласуются с такой интерпретацией.

Анализ относительных интенсивностей дублетов Fe 1, Fe 2, Fe 4 позволяет восстановить картину распределения ионов кислорода в плоскости Cu 1. Здесь возможны две ситуации: упорядоченное размещение ионов кислорода в медь-кислородных цепях вдоль оси b и разупорядоченное размещение в плоскости ab . Относительные интенсивности дублетов Fe 1 и Fe 2 в спектре а (рис. 1) хорошо описываются упорядоченной моделью с концентрацией кислорода $x=6.85$ (рис. 2, а). По-видимому, в этом случае ионы железа не имеют преимущества при распределении по сравнению с ионами меди промежуточной валентности и кислородное окружение ионов железа отражает ситуацию, характерную для ионов меди. В закаленных образцах ионы меди имеют валентность +2, упорядочение медь-кислородных цепей разрушается и трехвалентные ионы железа преимущественно размещаются в бездефектных позициях Cu 1 (рис. 1, б). При отжиге в кислороде происходит некоторое насыщение образца кислородом, однако упорядочение восстанавливается не сразу. Это видно из того, что

относительные интенсивности дублетов ближе к описанию разупорядоченной моделью (рис. 2, б).

Таким образом, значительная степень разупорядочения ионов кислорода в плоскости $Cu I$ не приводит к разрушению сверхпроводящих свойств керамики.

Л и т е р а т у р а

- [1] *Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 9, p. 908—910.
- [2] *Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B. et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16, p. 1676—1679.
- [3] *Котов Н. М., Муковский Я. М., Князев Е. В., Лыжин В. А.* В сб.: Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск, 1987, с. 94—95.
- [4] *Menil F. J.* Phys. Chem. Sol., 1985, vol. 46, N 2, p. 763—789.
- [5] *Schurer P. J., Morrish A. H.* Phys. Rev., 1977, vol. B16, p. 951—955.
- [6] *Boekema C., van der Wonde F., Sawatzky G. A.* Int. J. Magn., 1972, vol. 3, p. 341—347.
- [7] *David W. I. F.* Nature, 1987, vol. 327, N 2, p. 310—312.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина
Казань

Поступило в Редакцию
18 марта 1988 г.

