

©1994

## МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ КЕРАМИК И ТОНКИХ ПЛЕНОК

*А.С. Камзин, Л.А. Григорьев*

Методом мессбауэровской спектроскопии проведены исследования ВТСП-пленок состава  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 1, 2, 3$  и  $5\%$ ), полученных методом магнетронного распыления композитной мишени. (Композитная мишень — это таблетка из ВТСП-материала, синтезированная без допирующего элемента, на которую в зону распыления устанавливаются пластинки из допирующего материала). Определены параметры сверхтонкого взаимодействия в зависимости от концентрации ионов железа. Проведен сравнительный анализ данных, полученных из мессбауэровских спектров пленок, осажденных как из композитных, так и керамических мишеней, а также самих керамических мишеней.

Наиболее перспективными для практического применения являются ВТСП-материалы в виде пленок вследствие большой анизотропии их физических свойств [1,2]. С точки зрения изучения природы ВТСП широко проводятся исследования материалов, в которых одни ионы замещены другими. Известно, что в ВТСП-материалах замещение ионов Y магнитными редкоземельными ионами мало влияет на величину критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , несмотря на то что внедряемые ионы имеют большой магнитный момент. Объясняется это явление относительной изолированностью ионов Y от Cu-O связей, отвечающих за сверхпроводящие свойства ВТСП-материалов. При допировании ионами переходных металлов, занимающих в кристаллической решетке положения Cu, наблюдаются существенные изменения кристаллографических, магнитных и сверхпроводящих свойств ВТСП-материалов. Таким образом, исследования допированных ВТСП-пленок представляют как научный, так и практический интерес.

Использование в качестве допирующего элемента ионов железа, обычно замещающего ионы Cu, имеет ряд особенностей. С одной стороны, ионы железа воздействуют на сверхпроводимость и структуру. Так, при введении ионов Fe в системе наблюдается фазовый переход от орторомбической к тетрагональной структуре, причем без сильного понижения величины  $T_c$ . Кроме того, ионы Fe обладают магнитным моментом и возникает интересное явление сосуществования сверхпроводимости и магнетизма. С другой стороны, введение ионов Fe позволяет эффективно использовать для изучения свойств ВТСП-материалов таких методов, как магнитные измерения, мессбауэровская спектроскопия [3-6].

В настоящей работе приведены результаты мессбауэровских исследований свойств тонких пленок и керамических образцов состава  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ . Пленки приготовлены методом магнетронного распыления как керамических, так и композитных мишеней [7]. Композитная мишень состояла из керамической таблетки  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , на которую в зоне распыления установлены пластинки из железа. В качестве подложек использовались монокристаллы окиси магния ориентации (100). Для сравнения характеристик пленок, полученных по описываемому способу, были также осаждены ВТСП-пленки по обычной технологии распыления керамических мишеней  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ , где  $x = 1, 2, 3$  и 5%; допирующий элемент был введен в виде окисла  $Fe_2O_3$  еще в процессе синтеза. Измерения критической температуры проведены резистивным четырехзондовым методом. Структурные исследования проведены на рентгеновском дифрактометре на  $Cu K$ -излучении. Мессбауэровские измерения проводились на спектрометре [8] в режиме постоянных ускорений. Мессбауэровский источник  $Co^{57}$  (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 его через поглотитель. Однако этот метод практически неприменим для исследований тонких пленок. Мессбауэровские исследования в этом случае проводились с использованием метода МС с регистрацией конверсионных и Оже-электронов (КЭМС) в геометрии обратного рассеяния с использованием проточного пропорционального детектора [9]. Рабочим газом в детекторе служила смесь  $H_2 + 5\%CH_4$ .

Осажденные как из композитных, так и керамических мишеней пленки имели состав  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$  (где  $x = 1, 2, 3$  и 5%) и толщину 1200 Å. Рентгеновская дифрактометрия показала, что ось  $C$  для всех пленок перпендикулярна поверхности подложки, а ориентация осей  $a$  и  $b$  не выделена в плоскости кристалла. По мере повышения концентрации железа критическая температура перехода ( $T_c$ ) смещалась в сторону низких температур (рис. 1). Начало перехода в сверхпроводящую фазу и ее окончание согласуются с данными, приведенными в литературе для соответствующего содержания ионов Fe.

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 с различным содержанием ионов Fe, приведены на рис. 2 (нижний и средний ряды соответственно). На рис. 2 (верхний ряд) показаны также КЭМ-спектры пленок, полученные при условии, что волновой вектор гамма-излучения направлен под углом  $\theta = 54.7^\circ$  относительно кристаллографической оси  $C$ . Экспериментальные спектры ВТСП-пленок, осажденных из керамической мишени, идентичны спектрам пленок, полученных из композитной мишени (рис. 2).

Наблюдаемые спектры ВТСП-керамик аналогичны спектрам, опубликованным в многочисленных работах, посвященных исследованиям ВТСП-материалов. Мессбауэровским исследованиям ВТСП-пленок и монокристаллов посвящено считанное число работ. Сравнение экспе-

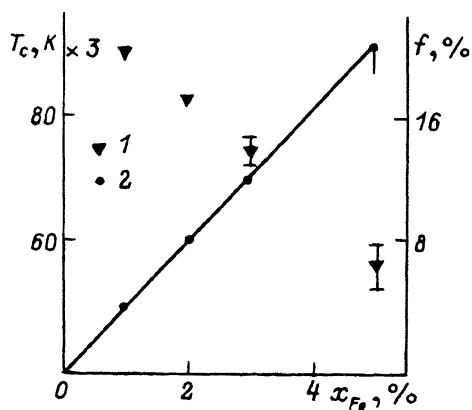


Рис. 1. Зависимость критической температуры  $T_c$  и вероятности эффекта Мессбауэра (площади спектра  $f$ ) от концентрации ионов Fe.

1 —  $T_c(x)$ , 2 —  $f(x)$ , 3 — из работы [12].

риментальных спектров показало хорошее согласие со спектрами пленок, приведенными в работах [10-12]. Мессбауэровские спектры монокристаллов, приведенные в [13-15], представляют собой «инверсные» по шкале скоростей спектры пленок.

Полученные спектры были обработаны на ЭВМ с использованием модели, применяемой для поликристаллических образцов, согласно которой ионы Fe замещают ионы меди, образуя три различных положения. Таким образом, разложение проводилось на три квадруполь-

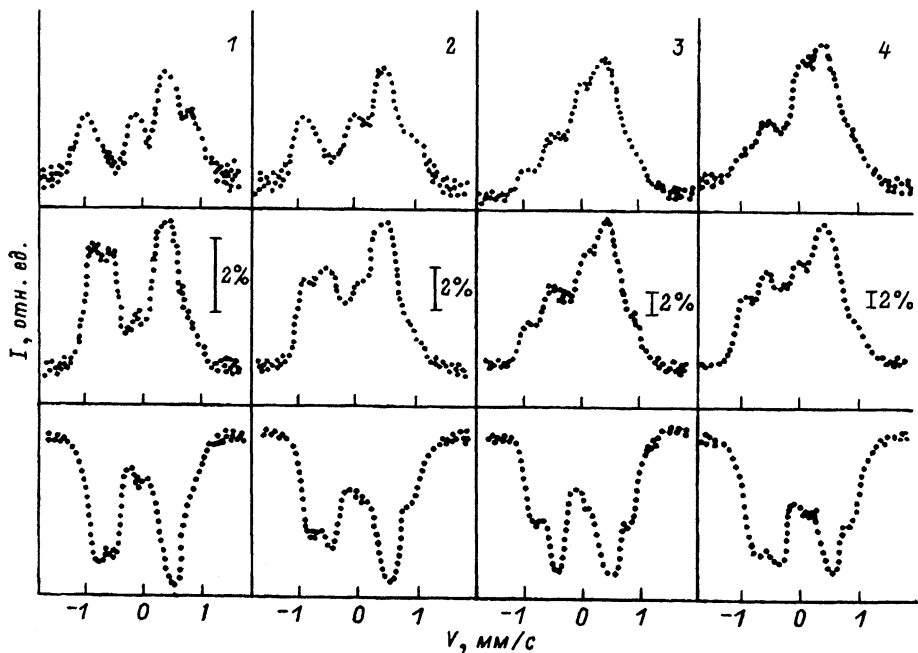


Рис. 2. Мессбауэровские спектры  $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$  керамики (нижний ряд) и пленок, полученных при  $\theta = 0$  (средний ряд) и  $\theta = 54.7^\circ$  (верхний ряд) с различным содержанием ионов Fe.  $x(\%)$ : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 5.

ных дублета, соответствующих этим положениям ионов Fe. Обычно эти дублеты обозначаются как *A*, *B* и *C* по мере убывания величины квадрупольного расщепления. При обработке 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 трех дублетов вполне достаточно для удовлетворительного соответствия экспериментальных и теоретических спектров, что согласуется также и с литературными данными. При обработке спектров, снятых при различных углах  $\theta$  между кристаллографической осью *C* и направлением гамма-излучения, было обнаружено, что такие параметры, как изомерный химический сдвиг, квадрупольное расщепление и ширины линий для всех квадрупольных дублетов, не зависят от угла  $\theta$ . Этот результат также свидетельствует о корректности разложения на три дублета с точки зрения адекватного описания экспериментальных спектров.

Полученные из мессбауэровских спектров параметры приведены в зависимости от содержания ионов Fe в пленке на рис. 1-4. Вероятности эффекта Мессбауэра, полученные для каждого состава, приведены на рис. 1. Видно, что по мере повышения содержания железа в пленке вероятность эффекта Мессбауэра растет. Эта зависимость практически линейна, что означает неизменность фактора Дебая-Валлера с увеличением  $x$ . Нужно отметить, что аналогичная зависимость эффекта Мессбауэра от концентрации ионов Fe в пленке была получена авторами работы [12], однако приведенные ими численные значения вероятности эффекта приблизительно в два раза меньше величин, полученных в настоящей работе. Это различие может быть связано с тем, что эффективность используемого нами детектора электронов выше, чем примененного в [12]. Для получения количественных данных, связывающих величину содержания железа в составе и вероятность эффекта Мессбауэра, требуются дальнейшие исследования.

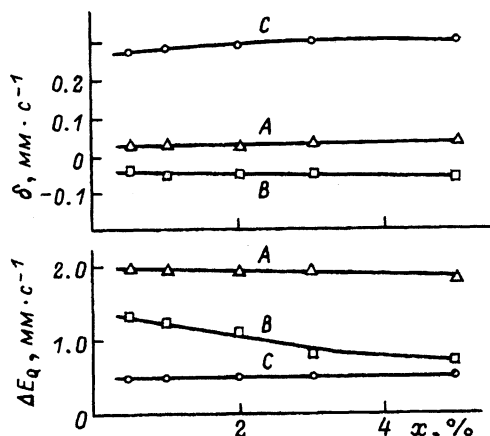


Рис. 3. Зависимость квадрупольного расщепления  $\Delta E_Q$  и изомерного химического сдвига  $\delta$  относительно металлического железа для *A* и *C* дублетов от концентрации ионов Fe.

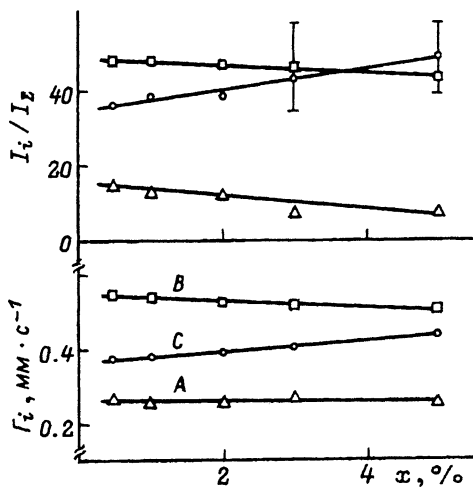


Рис. 4. Зависимость отношения интенсивностей дублетов к суммарной интенсивности линий  $I_i/I_\Sigma$  и ширины линий  $\Gamma_i$  для *A*, *B* и *C* дублетов от концентрации ионов Fe.

Полученные величины квадрупольных расщеплений в зависимости от концентрации ионов Fe в пленке приведены на рис. 3. Анализ показал, что значения квадрупольных расщеплений аналогичны данным других авторов. Величины квадрупольных расщеплений для пленок и поликристаллических образцов совпадают в пределах ошибки эксперимента.

Как видно из рис. 3, величина изомерного химического сдвига не зависит (в пределах ошибки) от степени допирования пленки ионами Fe. Изомерный химический сдвиг дан относительно *bcc* Fe при комнатной температуре. Корреляции в концентрационных зависимостях изомерных химических сдвигов и квадрупольных расщеплений не наблюдается.

Ширины линий поглощения (рис. 4) в зависимости от степени допирования *x* для ионов Fe, занимающих *B* и *C* положения, значительно выше, чем для *A* положений. Это совпадает с наблюдениями авторов при исследованиях пленочных образцов [12], но отличается от данных для монокристаллов, приведенных в работе [13]. Как видно из рис. 4, при увеличении содержания железа в пленке ширины линий для ионов Fe, занимающих *A* и *B* положения, практически не меняются, тогда как для ионов Fe в *C*-подрешетке заметно возрастают. Полученные концентрационные зависимости ширин аналогичны приведенным в [13], однако по абсолютным значениям ширины линий наблюдаемых нами спектров приблизительно на 0.05 мм/с превышают величины, полученные в [13].

Интересно, что в зависимостях относительных интенсивностей и ширин линий наблюдаются корреляции. Это особенно заметно для *C*-подрешетки, для которой и интенсивность, и ширина линий растут по мере увеличения содержания ионов Fe в пленке. Величины квадрупольных расщеплений для *A*- и *C*-подрешеток не зависят от степени допирования пленки, тогда как для *B*-подрешетки квадрупольное расщепление уменьшается при повышении содержания ионов Fe.

Результаты обработки показали, что линии ТМС- и КЭМС-спектров керамических и пленочных образцов (рис. 2) различаются по относительным интенсивностям. Различие интенсивностей вызвано тем, что пленки содержат *C*-текстуру, тогда как поликристаллические поглотители, изготовленные из керамических таблеток, состоят из кристаллитов, ориентированных в пространстве хаотично. Кроме того, интенсивности линий ионов Fe в *C*-подрешетке существенно выше на спектрах пленочных образцов, чем на спектрах поликристаллических образцов, что наблюдалось также в работах [11,13]. 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* (рис. 2, верхний ряд), в пределах ошибки эксперимента равны друг другу. Отношения интенсивностей линий дублетов к суммарной интенсивности всех линий спектра приведены на рис. 4. Из этого рисунка видно, что если интенсивность линий ионов Fe, занимающих *B* положения, практически не зависит от концентрации ионов Fe, то интенсивность линий *C*-подрешетки заметно увеличивается, а *A*-подрешетки — несколько уменьшается с повышением содержания ионов Fe в пленке.

Таким образом, в работе приведены результаты исследования влияния катионного допирования на параметры сверхтонких взаимодействий в пленках  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ . Для дальнейшего понима-

ния влияния такого допирования на ближайшее окружение в ВТСП-материале требуются дополнительные исследования.

### Список литературы

- [1] Лабунов В.А., Борисенко В.Е., Воеводов В.Е., Гриньковский В.В. // Зарубежная электронная техника. 1989. Вып. 38. С. 3-57.
- [2] Григорьев Г.Ю. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 4. С. 1761-1794.
- [3] Стукан Р.А., Макаров Е.Ф. // Хим. Физика. 1990. Т. 9. Вып. 1. С. 23-49.
- [4] Зубов И.В. // Обзоры по ВТСП. М., 1990. Вып. 1. С. 105-121.
- [5] Boolchand P., McDaniel D. // Hyperfine Interactions. 1992. V. 72. P. 125-152.
- [6] Brand R.A., Sauer Ch. et al. // Hyperfine Interactions. 1990. V. 55. P. 1229-1242.
- [7] Бараш И.С., Камзин А.С. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 9. С. 2947-2849.
- [8] Камзин А.С., Иркаев С.М. и др. // ПТЭ. 1993. № 1. С. 80-89.
- [9] Камзин А.С., Русаков В.П. // ПТЭ. 1989. № 5. С. 56-58.
- [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., Saeman-Ischenko G., Roas B. // Hyperfine Interactions. 1991. V. 70. P. 1197-1202.
- [13] Зубов И.В. и др. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 7. С. 1442-1448.
- [14] Zubov I.V., Pyushin A.S., Kuz'min R.N. et al. // Hyperfine Interact. 1990. V. 55. P. 1417-1422.
- [15] Буш А.А., Гладышев И.В., Зубов И.В., Ильюшин А.С. и др. // СФХТ. 1989. Т. 2. № 7. С. 70-76.

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

Поступило в Редакцию  
8 апреля 1993 г.  
В окончательной редакции  
22 июля 1993 г.