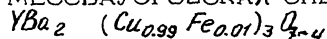


05.4; 12

© 1992

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВТСП

В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР $T \approx 20-600$ °С

И.А. Евстюхина, И.В. Бойдаченко,
 О.В. Томчук, С.С. Гладкий, А.О. Комаров,
 В.С. Круглов

Сверхпроводящие свойства ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, как известно, [1, 2], сильно зависят от содержания кислорода, y . Для понимания механизмов этой зависимости целесообразно применение экспериментальных методов исследования ближнего порядка вокруг ионов меди в ВТСП. Одним из таких методов является ЯГР-спектроскопия на изотопе Fe^{57} , замещающем медь в $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Большое число работ [3-6] по мессбауэровской спектроскопии $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-y}$ выполнено в области низких температур, в то время как формирование кислородной подрешетки происходит в области высоких температур. Поэтому целью настоящей работы было изучение изменений кислородного окружения позиций ионов меди в ВТСП $YBa_2(Cu_{0.99}Fe_{0.01})_3O_{7-y}$ в интервале температур 20-600 °С с помощью ЯГР, ТГА, ДСК исследований, рентгеноструктурного анализа и электрофизических измерений.

Исследованный образец готовили путем кристаллизации предварительно аморфизированных при закалке из расплава заготовок. Исходными материалами для плавки служили прессованные таблетки ВТСП $YBa_2(Cu_{0.99}Fe_{0.01})_3O_{7-y}$ после предварительного синтеза. Плавление осуществляли бестигельным электродуговым методом. Закалку расплава от $T \approx 1500$ °С проводили по методу „молота и наковальни“, в результате был получен материал в рентгеноаморфном состоянии, который в процессе последующего кристаллизационного отжига в трансформировался в сверхпроводящее соединение.

Мессбауэровская спектроскопия проводилась на воздухе на порошковых поглотителях, высаженных на бериллиевую фольгу. ТГА и ДСК эксперименты проводились на термоанализаторе *Du PONT* 9900.

Исходный образец состоял из фазы 123 (по данным РСФА) и имел $T^x = 92$ К по началу перехода с $\Delta T_c = 5$ К, после его измельчения для приготовления мессбауэровского поглотителя $T_c = 80$ К, $\Delta T_c = 12$ К.

Мессбауэровский спектр (МС) при комнатной температуре аппроксимирован как тремя, так и четырьмя дублетами линий, близкими по параметрам к проведенным в работе [7]. Однако при повышении температуры (уже при $T = 100$ °С) интенсивность дублета,

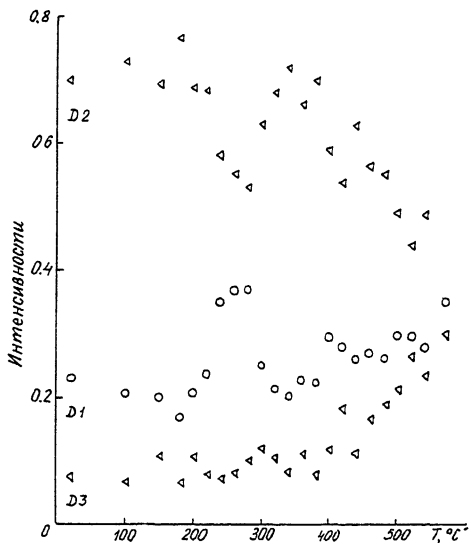


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей дублетов Д1, Д2 и Д3 в мессбауэровских спектрах

характеризующегося величиной квадрупольного расщепления $\Delta\mathcal{E} \approx 1.5$ мм/с ($1 \approx 8\%$ при $T \approx 20$ °С) становилась весьма малой, а ширина линии становилась меньше аппаратной. Поэтому мессбауэровские спектры образца аппроксимировались тремя дублетами линий.

При измерениях под различными углами падения гамма-квантов на образец обнаружено изменение соотношения интенсивностей компонент дублетов, свидетельствующее о наличии текстурированности поглотителя, по-видимому, связанной с образованием преимущественной ориентации частиц при приготовлении поглотителя. Принимая во внимание результаты работ [5, 7, 8], два дублета в МС считались асимметричными, а один (Д3) – симметричным.

При анализе полученных результатов обнаружено резкое изменение хода кривой температурной зависимости площади под МС в области температур $T = 200$ °С. ДСК-измерения показали тепловыделение в области температур 200–350 °С, однако, по данным ТГА, изменения веса в указанном интервале температур не происходит. В этой же области обнаружено необычное поведение интенсивностей дублетов в МС (рис. 1). В области температур 200–270 °С происходит значительное перераспределение интенсивностей дублетов Д2 и Д1 в спектрах, а в области температур 270–330 °С происходит обратный процесс. С дальнейшим увеличением температуры происходит необратимое уменьшение интенсивности дублета Д2 и рост интенсивностей дублетов Д1 и Д3. Аномальное поведение

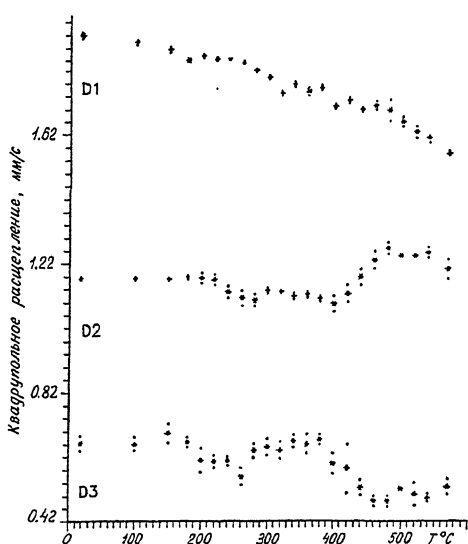


Рис. 2. Температурные зависимости величин квадрупольных расщеплений ΔE дублетов Д1, Д2 и Д3 в мессбауэровских спектрах.

обнаружено и в температурных зависимостях величин квадрупольных расщеплений (рис. 2).

Очевидно, что наблюдаемые нами аномалии в температурных зависимостях мессбауэровских параметров отражают изменения в кислородном окружении ионов железа. В работе [9] показано, что по крайней мере для концентраций железа $x \leq 0.1$, квадрупольные дублеты Д1, Д2 и Д3 относятся к ионам Fe в позициях меди Cu (1), с 4, 5, и, по-видимому, 6 ионами кислорода в ближайшем окружении, чему в мессбауэровских спектрах соответствуют дублеты Д1 (величина квадрупольного расщепления $\Delta E \approx 1.9$ мм/с), Д2 ($\Delta E \approx 1.17$ мм/с) и Д3 ($\Delta E \approx 0.6$ мм/с) [3, 10]. Кислородное окружение ионов Fe при этом может быть соответственно квадратом из двух ионов O1 по оси „с” и двух ионов O4 по оси „b”, пирамидой, отличающейся от квадрата лишним ионом O5 по оси „а”, и октаэдром.

Перераспределение интенсивностей дублетов Д2 и Д1 в МС, соответствующее изменению числа ионов кислорода в ближайшем окружении ионов железа в диапазоне температур $T \approx 200-350$ °С можно объяснить следующим процессом: $Fe(5) \rightleftharpoons Fe(4) + O$, где число в скобках – координационные числа ионов Fe и Cu . Заметим, что по данным ТГА кислород не выходит из образца и занимает, по-видимому, позиции в несвязанных узлах кристаллической решетки. Близкие величины изменений интенсивностей дублетов Д1 и Д2 при $T \approx 200-350$ °С свидетельствуют о близких значениях вероят-

ностей эффекта Мессбауэра для $Fe(5)$ и $Fe(4)$. При дальнейшем увеличении до $T \approx 600$ °C ход температурных зависимостей Д2 и Д3 можно объяснить, например, таким процессом: $Fe(5) + Cu1(n) \rightarrow Fe(6) + Cu1(n-1)$, т. е. потеря кислорода образцом происходит не из кислородного окружения ионов железа. Заметим, что из соотношения величин изменения интенсивностей дублетов Д2 и Д3 следует, что вероятность эффекта Мессбауэра для $Fe(6)$ меньше, чем для $Fe(5)$.

Ход кривой $\Delta E(T)$ дублета Д2 можно объяснить, если предположить одновременное сосуществование двух конфигураций кислородного окружения $Fe(5)$: пирамид с вакансиями по оси „а” [3, 10] и по оси „b”. Неясно, какому из окружений $Fe(5)$ соответствует большее значение ΔE , т. к. результаты теоретических расчетов существенно отличаются от экспериментально полученных значений [11, 12], однако ясно, что реализация двух окружений $Fe(5)$ приводит к существованию в МС дублета Д2 со „средним” ΔE , пропорциональным количеству ядер железа с тем или иным окружением. Ход температурной зависимости величины ΔE Д2 тогда может быть объяснен простым изменением соотношения числа ионов $Fe(5)$ с пирамидальным окружением, ориентированным по „а” – или „b” – оси соответственно в сторону более или менее симметричного.

Ход кривой температурной зависимости ΔE Д1 можно объяснить температурным изменением решеточных и электронных вкладов в величину квадрупольного расщепления. Более сложно найти объяснение ходу кривой зависимости $\Delta E(T)$ для дублета Д3, так как заполненное кислородное октаэдрическое окружение ионов железа не должно изменяться с ростом температуры. Наблюдаемые изменения в ΔE дублета Д3 вероятно могут быть обусловлены локальными искажениями кристаллической структуры на фазовых или доменных границах (где, как предполагается, например, авторами [4, 6, 11], располагаются шестикоординированные ионы железа), однако для однозначной интерпретации необходима идентификация дублета Д3 (авторами [13] он также связывается с ионами железа в позиции $Cu(2)$) и детальное изучение изменений в электронной структуре соединения в области высоких температур.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] P a v l y u h i n Yu.T., R y k o v A.I., H a i n o v s k y N.G. // Pramana J. Phys. 1988. V. 31. N 5. P. L437-L442.
- [2] J a c o b s o n A.J., N e w s a m J.M., J o h n s t o n D.C. // Phys. Rev. B. V. 39. N 1. P. 254-259.
- [3] Л ю б у т и н И.С., Т е р з и е в В.Г., М о р о з о в О.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 52. В. 10. С. 1146-1150.

- [4] Lyubutin I.S., Terziev V.G., Shapir A.Ya. // *Hyperfine interactions*. 1990. V.61. N 1-4. P. 1105-1112.
- [5] Цурин В.А., Филиппова Н.П., Сорокин А.М. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 1988. Т. 48. В. 8. С. 444-448.
- [6] Bordet P., Hodeau J.L., Strobel P. // *Sol. St. Commun.* 1988. V. 66. N 4. P. 435-439.
- [7] Lyubutin I.S., Terziev V.G., // *Physica C*. 1990. V. 169. N 5/6. P. 361-370.
- [8] Чечерский В.Д., Еременко В.В., Финкель В.А. и др. // *ФНТ*. 1989. Т. 15. № 1. С. 92-95.
- [9] Балагуров А.М., Любутины И.С., Мирнова Г.М. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 1989. Т. 50. В. 8. С. 366-369.
- [10] Dengler J., Ritter G., Schober J. // *Hyperfine Int.* 1989. V. 47-48. N 1-4. P. 554-561.
- [11] Smith M.G., Taylor R.D., Oesterreicher H. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. N 7. P. 4202-4207.
- [12] Любутины И.С., Терзиев В.Г., Горьков В.П. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 95. В. 5. С. 1908-1915.
- [13] Blue C., Elgaid K., Zitrovsky I. // *Phys. Rev.* 1988. V. 37. N 10. P. 5905-5908.

Поступило в Редакцию
15 февраля 1992 г.