

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ АНОМАЛИИ ПАРАМЕТРОВ МЕССБАУЭРОВСКОГО СПЕКТРА СОЕДИНЕНИЯ $YBa_2Cu_3O_{9-y}$

*В.А. Цурин, Н.П. Филиппова, А.М. Соркин, Л.Я. Кобелев,
Л.Л. Нугаева, А.П. Степанов*

Методом мессбауэровской спектроскопии исследовано соединение $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ ($y \approx 2$) на примесных ядрах ^{57}Fe , обладающее сверхпроводимостью ($T_c = 93$ К). Температурные измерения в области 77 – 300 К обнаружили anomальное поведение вероятности эффекта $f_a(T)$ вблизи T_c .

При изучении соединений, обладающих свойством высокотемпературной сверхпроводимости, наряду с исследованиями симметрии кристаллической решетки, температур фазовых

переходов, электрофизических характеристик, большое внимание уделяется пространственному распределению электронной плотности, а также роли различных узлов Cu в электропроводности ¹.

Нами были исследованы образцы соединения $YBa_2Cu_3O_{9-y}$ ($y \cong 2$) с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесном ядре ^{57}Fe , выгодное сочетание свойств которого (время жизни, энергия возбужденного состояния и др.) делают его наиболее удобным для ЯГР-исследований. Измерения проводились на образцах с различным содержанием ^{57}Fe (0,5 вес. % и 1,0 вес. %). Источником служил ^{57}Co в Ст. Данные по сдвигу линий даны относительно нитропрусида натрия. Температура сверхпроводящего перехода $T_c = 93$ К.

Ширина перехода 5-7 К. Рентгеноструктурные исследования показали, что образцы монофазны, и не было обнаружено изменения параметров решетки при введении железа.

В соответствии со структурой соединения в элементарной ячейке существуют два сорта атомов Cu, имеющие в октаэдрическом окружении кислорода 1 и 2 вакансии ². Отношение чисел ионов в позициях Cu II (между слоями Y и Ba) и Cu I (между слоями Ba) $N_{II} : N_I = 2 : 1$. Мессбауэровский спектр (рис.1) состоит из двух подспектров, что соответствует двум структурно неэквивалентным позициям железа. Это свидетельствует о замещении Fe атомов Cu. Ион Fe^{2+} занимает асимметричное положение в окружающем его кислородном октаэдре, поэтому большое квадрупольное расщепление вызвано внецентровым смещением, так что связи Fe — O неэквивалентны вдоль различных направлений. Для позиции Cu II асимметрия, определяемая расстоянием от центрального атома до атома кислорода существенно больше чем для CuI, что сказывается на величине квадрупольного расщепления. Различие в величине изомерного сдвига δ^I и δ^{II} для двух позиций обусловлено преобладающим влиянием перекрывания 3s-орбиталей Fe с 2p-орбиталями кислорода. Увеличение расстояния металл — лиганд для узла CuII приводит к уменьшению электронной плотности на ядре ^{57}Fe , что соответствует большей величине экспериментального сдвига δ^{II} по сравнению со сдвигом узла Cu I.

При статистически равномерном замещении Fe атомов Cu отношение интенсивности двух дублетов должно быть равно 2 : 1. Эксперимент показывает, что это соотношение не выполняется и зависит от концентрации примеси Fe. Анализ ЯГР-спектров образцов с содержанием железа 0,5 и 1,0 вес.% (рис.1) показал, что в первую очередь замещаются позиции CuI. Причину, по-видимому, следует искать или в несоответствии позиций действительным положениям ионов (что может быть связано с разворотом кислородных октаэдров) или вследствие предпочтительного заполнения атомами железа узлов между слоями бария. Большая ширина линий дублета CuI возможно связана с распределением изомерного сдвига за счет подвижных вакансий.

Для исследования температурных свойств соединения проведены измерения ЯГР-спектров в интервале 77 — 300 К. Изучение динамических эффектов основано на сильной зависимости вероятности от колебаний примесного атома, которая является интегральной величиной по фононному спектру. На рис. 2а представлена температурная зависимость вероятности эффекта f_a , которая имеет немонотонный характер. Аппроксимация двух участков кривой однопараметрической моделью Дебая дала возможность определить эффективные температуры Дебая для высокотемпературной фазы, $\Theta_{эф} = 300 \pm 20$ К, и для низкотемпературной, $\Theta_{эф} = 270 \pm 20$ К. Температура фазового перехода равна 220 ± 15 К. Поведение вероятности эффекта вблизи T_c указывает на размягчение фононной системы.

На рис. 2б показана температурная зависимость изомерного сдвига для двух позиций железа. Различие сдвигов для низко- и высокотемпературных ЯГР-спектров обусловлено доплеровским сдвигом второго порядка. Отклонения от линейной зависимости свидетельствует о наличии аномалий при 22 и 150 К, что, по-видимому, связано с фазовыми переходами. Более наглядно этот процесс виден на температурной зависимости разницы изомерных сдвигов ($\delta^{II} - \delta^I$) рис. 3. Так как эффективные температуры на примеси ^{57}Fe в CuII и CuI узлах мало различаются, считаем ($\delta_{T}^{II} - \delta_{T}^I$) $\cong 0$. Поэтому останется только электронный вклад. Наблюдаемый высокотемпературный максимум при 220 К и подъем зависимости в области T_c свидетельствует об изменении электронной плотности за счет перекрывания. По-видимому, смягчение соответствующих фононных мод обуславливает искажение или

разворот октаэдров в элементарной ячейке, приводя к структурным фазовым переходам с изменением расстояний Fe — O, что отражается на величинах зарядовой и спиновой плотности электронов.

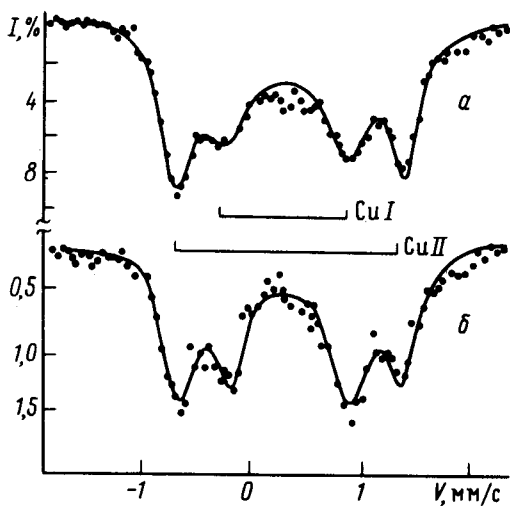


Рис. 1

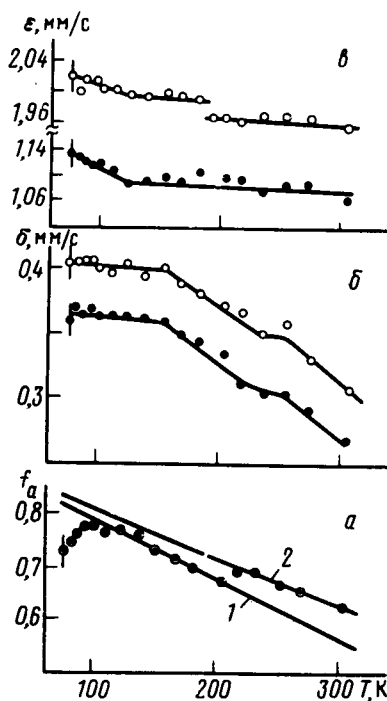


Рис. 2

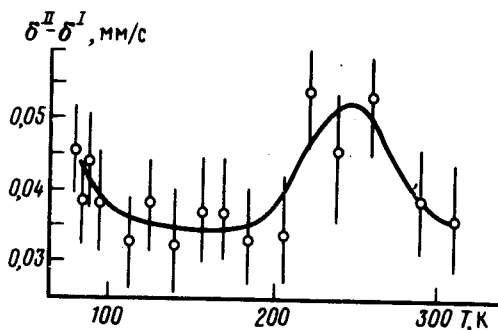


Рис. 3

Рис. 1. ЯГР-спектры соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ при 77 К на примесных ядрах ^{57}Fe : а — 1,0 вес.% Fe, б — 0,5 вес.% Fe

Рис. 2. Температурные зависимости параметров ЯГР-спектров: а — вероятность эффекта $f_a(T)$, сплошные линии — аппроксимация по модели Дебая, 1 — $\Theta_{\text{эф}} = 270$ К, 2 — $\Theta_{\text{эф}} = 300$ К; б — зависимость изомерного сдвига δ для двух узлов: \bullet — Cu I, \circ — Cu II; в — квадрупольное расщепление $\epsilon(T)$

Рис. 3. Зависимость разности изомерных сдвигов ($\delta^{\text{II}} - \delta^{\text{I}}$) на ядрах ^{57}Fe в двух позициях Cu I и Cu II

Характер поведения квадрупольного расщепления ϵ (рис.2в) на разных узлах одинаков, хотя для узла Cu II наблюдается небольшой скачок в районе 170 К. Изменение квадрупольного расщепления от 120 К до T_c можно связать с сопутствующим переходом в сверхпроводящее состояние увеличением тетрагональности решетки.

Литература

1. Maeno Y., Nojima T., Aoki Y. et al. Jap. Journ. of Appl. Phys., 1987, 26, L774.
2. Capponi J.J., Chalhoit C., Hawat A.W. Preprint, Submitted to Europhysics Letters, march, 1987.

Институт физики металлов УНЦ
Академии наук СССР
Уральский Государственный Университет им. Горького

Поступила в редакцию
10 сентября 1987 г.