

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КИСЛОРОДНОДЕФИЦИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

$$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$$

В.А.Цурин, А.М.Соркин, Н.П.Филиппова, В.Л.Кожевников

Представлены результаты мессбауэровских измерений системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ ($x = 0,015; 0,005; 0,001$). Показано преимущественное замещение атомами Fe позиций CuI. Обнаружена тонкая структура спектра, связанная с различным числом вакансий для позиций CuI. На основе измерений параметров спектров текстурированных образцов получены данные о характеристиках локального поля.

Соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ характеризуется необычайной чувствительностью структуры и сверхпроводящих свойств к концентрации кислорода. Целью настоящей работы явилось детальное исследование характера замещения резонансными атомами позиций CuI и CuII, а также выяснение особенностей заполнения позиций кислорода O4 при изменении δ от 0,05 до 0,95, где наблюдается переход из тетрагональной к орторомбической структуре (обозначения позиций атомов приняты в соответствии с ¹).

Параметры мессбауэровского спектра существенно зависят как от степени донирования образцов атомами Fe, так и от содержания кислорода δ ^{2, 3}. Чтобы исключить возможность появления посторонних железосодержащих фаз и свести к минимуму неравномерность распределения Fe, были приготовлены образцы с малым содержанием железа $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6+\delta}$ ($x = 0,015; 0,005; 0,001$). Состав, структура и однородность распределения атомов железа контролировались рентгеноструктурным микроанализом. Образцы с различной степенью дефицита кислорода получены из фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6,95}$ путем восстановительной термообработки с контролируемым давлением кислорода в соответствии с равновесной $P_0-T-\delta$ -диаграммой. Концентрация кислорода определялась по данным термогравиметрического анализа ⁴. На рис. 1 представлены ЯГР спектры образцов с различным содержанием железа и одинаковым кислородным параметром $\delta = 0,95 \pm 0,03$, снятые при 300 К. Четкая структура спектров показывает суперпозицию трех дублетов (в предыдущей работе ³ третий дублет вследствие малой интенсивности не учитывался). Соотношение площадей дублетов, соответствующих резонансным ядрам в позициях CuI и CuII, меняется с концентрацией железа и не соответствует статистически равномерному распределению. При $x = 0,001$ присутствуют преимущественно линии от позиции CuI, при $x = 0,005$ интенсивности дублетов выравниваются и при $x = 0,015$ соотношение площадей дублетов приближается к 2 : 1. Причина, по-видимому, следует искать в предпочтительном заполнении атомами Fe узлов между слоями Ba. Различия в параметрах дублетов отражают структуронеэквивалентные позиции атомов меди. В работе ⁵ интерпретация спектров проводилась в соответствии с вычислениями решеточного вклада в градиент электрического поля на ядре, обусловленного ионами ближайшего окружения. Однако, полученная из такого приближенного расчета величина ГЭП существенно отличается от экспериментальной, что свидетельствует о необходимости учета электронного вклада. Поскольку величина фактора антиэкранирования сильно зависит от электронной структуры ионов, трудно идентифицировать узлы Cu лишь с учетом решеточного вклада. На это же указывают авторы работы ⁶, которые по данным ЯКР сделали вывод о том, что большая величина ГЭП соответствует узлу CuII. Следует отметить, что соотношение площадей дублетов в спектре зависит от температуры измерения, что, по-видимому, свя-

зано со степенью подвижности атомов Fe в позициях CuI и CuII. Что касается третьего дублета в мессбауэровском спектре, то, на наш взгляд, он соответствует метастабильным комплексам CuO_6 , которые могут быть реализованы в областях с заполненными вакансиями, например, на границах зерен. В пользу этого говорят проведенные измерения образца, приготовленного осаждением мелкодисперсионной фракции из суспензии. Расчет спектра показал увеличение на 10 % площади 3-го дублета по сравнению со спектром образца, приготовленного обычным образом в парафине. Поверхность мелкодисперсного образца велика, соответственно увеличивается ее вклад в спектре.

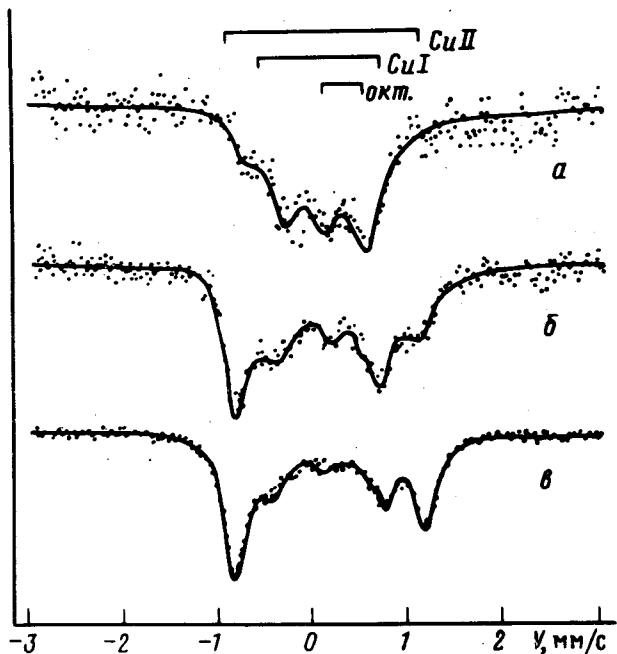


Рис. 1. ЯГР спектры образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6,95}$ с различным содержанием Fe; $a - x = 0,001$; $б - 0,005$; $в - 0,015$

На рис. 2 a представлена функция распределения квадрупольного расщепления $P(QS)$, полученная из ЯГР спектра образца с $\delta = 0,8$. Она состоит из трех линий, положения максимумов которых соответствуют трем неэквивалентным позициям железа. Отметим тонкую структуру, проявляющуюся на распределении для позиции CuI, которую можно связать с различным числом вакансий в окружении резонансного атома. В соответствии с найденными из распределения параметрами был рассчитан спектр в предположении 4 дублетов, два из которых соответствуют Fe в позициях Cu'I и Cu" I. Результаты расчета приведены на рис. 2 b . Соотношение площадей компонент Cu'I и Cu" I (с разным координационным числом по кислороду) довольно хорошо совпадает с вероятностями заполнения вакансий, рассчитанными для данной концентрации кислорода при условии, что дефицит кислорода прежде всего сказывается на уменьшении концентрации в цепочках CuI – O4. Расчет ЯГР спектров образцов с δ равным 0,95; 0,8; 0,2; и 0,05 показал, что параметры дублета, соответствующие позиции CuII практически не меняются, а для позиции CuI соотношение интенсивностей и параметры сверхтонкой структуры определяются вероятностью заполнения позиций O4 атомами кислорода и отражают конкретные конфигурации O4 – CuI – O4. Результаты обработки спектров приведены в таблице. Анализ данных выявил пропорциональность изомерного сдвига числу атомов кислорода в ближайшем окружении резонансного атома, что свидетельствует

об изменении плотности s -электронов при вариации кислородного параметра. Наблюдаемое различие в интенсивности компонент дублетов для рассматриваемых позиций (рис. 1), как правило, объясняют проявлением анизотропии фактора Дебая – Валлера (эффект Гольданского – Карягина)⁵. Однако, такая однозначная интерпретация ЯГР спектров не совсем справедлива, поскольку причины возникновения асимметрии линий могут быть различными⁷. Вопрос о причине асимметрии может быть решен измерением поликристаллического образца при изменении угла ориентации образца относительно пучка γ -квантов. Проведенные

Параметры сверхтонкой структуры, полученные из расчета ЯГР спектров образцов $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{6+\delta}$ при различных δ

Узел	Координатное число	Изомерный сдвиг mm/c	QS , mm/c	$\Gamma_{1/2}$, mm/c
октаэдр	6	$0,453 \pm 0,013$	$0,33 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,04$
CuII	5	$0,404 \pm 0,002$	$2,03 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$
Cu'I	4	$0,383 \pm 0,002$	$1,00 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,03$
Cu''I	3	$0,36 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$
Cu'''I	2	$0,32 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,03$

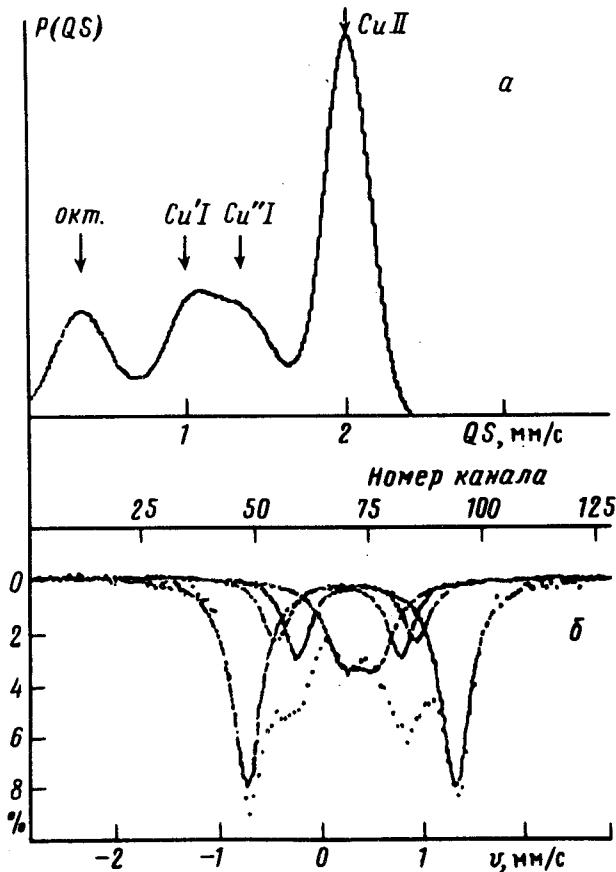


Рис. 2. *a* – Функция распределения $P(QS)$, восстановленная из ЯГР спектра образца с $\delta = 0,8$; *б* – разложение ЯГР спектра на 4 дублета

нами сравнительные измерения изотропных образцов для всех составов x и для различных δ показали изменение величины асимметрии линий, чего не должно быть в случае проявления только эффекта Гольданского – Карягина, и свидетельствует о частичной ориентации кристаллитов, то есть о наличии текстуры. Замечено, что воздействие внешнего давления при приготовлении образца прессованием в таблетку из порошка в парафине в пастообразном состоянии приводит к ориентации керамических частиц. Степень текстурованности образца зави-

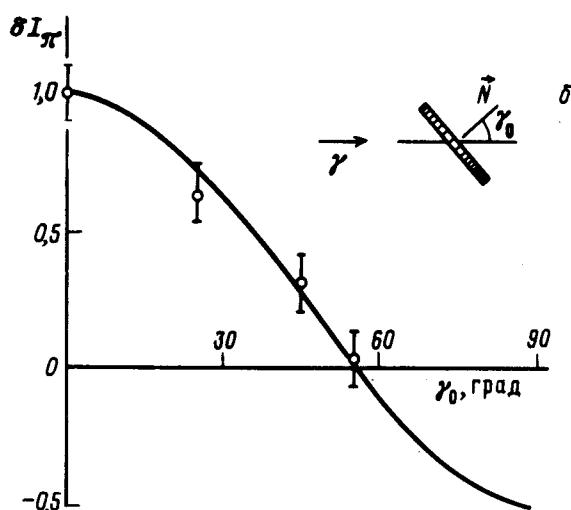
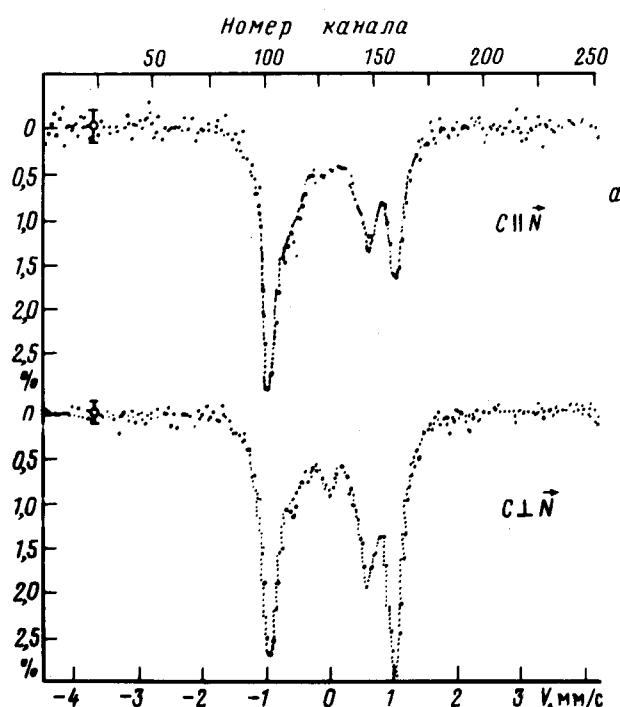


Рис. 3. *a* – ЯГР спектры текстурованного керамического образца ($x = 0,015$; $\delta = 0,95$), с разной ориентацией оси C к нормали образца; *б* – угловая зависимость $|\delta I_\pi|$, сплошная линия построена в соответствии с (1)

сит от содержания кислорода и максимальна при $\delta = 0,95$. Таким образом, имеем текстуру, в которой некоторое выделенное направление частиц π , совпадающее с осью C , ориентировано нормально к поверхности образца. Нормаль составляет с осью спектрометра угол γ_0 , а угол между главной осью тензора ГЭП и направлением π в частице равен θ_0 . Рис. 3а иллюстрирует зависимость соотношения интенсивностей линий дублетов от ориентации оси C относительно нормали к поверхности образца с $x = 0,015$ и $\delta = 0,95$. В работе⁸ рассмотрена зависимость отклонения относительной интенсивности π -компоненты дублета δI_π от ее интенсивности в спектре изотропного образца:

$$\delta I_\pi = (1 - \cos^2 \gamma_0) F(a, \theta_0, \beta_0). \quad (1)$$

Первый сомножитель зависит от условий эксперимента и известен, а второй — от параметра локального поля a , связанного с параметром асимметрии: $a = \eta [\sqrt{3}(1 + \sqrt{1 + \eta^2/3})]^{-1}$, и особенностей используемой текстуры — углов θ_0 и β_0 . Следствием (1) является критерий, позволяющий определить знак главной компоненты q_{zz} тензора ГЭП из угловой зависимости для одной и той же текстуры.

На рис. 3б показана угловая зависимость $\delta I_\pi = \delta I_\pi(\gamma_0) / \delta I_\pi(\gamma_0 = 0)$ для дублета CuII, которая хорошо совпадает с расчетной для линий спектра при меньших скоростях источника, то есть она является π -компонентой, соответствующей переходу $1/2 \rightarrow 3/2$. Следовательно знак главной компоненты тензора ГЭП отрицательный. $Qq_{zz} < 0$, и уровень возбужденного ядра с проекцией спина $\pm 1/2$ выше уровня $\pm 3/2$. Равенство интенсивностей компонент дублета при $\gamma_0 = 55^\circ$ для CuII свидетельствует об изотропности фактора Дебая — Валлера ($D - B$). Для позиции CuI существует сильная анизотропия фактора $D - B$, проявляющаяся в увеличении асимметрии дублета при изменении γ_0 . Кроме того при измерении под разными углами отмечено изменение соотношения площадей дублетов, соответствующих двум позициям, что говорит о необходимости учета анизотропии фактора $D - B$ при исследовании распределения атомов Fe по позициям CuI и CuII. Наличие анизотропии дает дополнительную возможность исследовать динамику колебаний атомов при различных температурах и обнаружить смещения атомов при фазовых переходах в рамках одной структуры.

Авторы благодарят Г.В.Новикова за полезные обсуждения результативно ждтой работы.

Литература

1. Capponi J.J. et al. Europhys. Lett., 1987, 3, 1301.
2. Чумаков А.И., Ларина Р.С., Смирнов Г.В. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 324.
3. Цурин В.А., Филиппова Н.П., Соркин А.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 364.
4. Воронин В.А. и др. Препринт УрО АН СССР, 1988.
5. Черепанов В.М., Чуев М.А., Якимов С.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 354.
6. Shimizu T. et al. Technical Report of ISSP, A, 1988, № 1921.
7. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. (под ред. В.И.Гольданского). Мир, М.: 1970.
8. Новиков Г.В. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 7533-В87, 1987.

Институт физики металлов
Уральского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
7 сентября 1988 г.