

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА НА ЯДРАХ ^{119}Sn

В.А. Андрианов, О.Л. Анисимова, М.Г. Козин,
А.Ю. Пентин, В.С. Штинель, О.М. Иваненко,
К.В. Мицен

В работе измерена температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра для ^{119}Sn в сверхпроводящей керамике $\text{EuBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Sn}_y)_3\text{O}_{7-x}$ ($y = 0,006$) в диапазоне 5 – 300 К. В области T_c зависимость обнаруживает слабую аномалию, которая может быть связана с размягчением фононной моды, отвечающей колебаниям атомов Cu.

Изучение сверхпроводящих (СП) керамик с помощью мессбауэровского атома-зонда, введенного в решетку в качестве малой примеси, позволяет получить информацию о колебательных состояниях решетки (по величине вероятности эффекта Мессбауэра), а также о вносимых примесью искажениях электронной и кристаллической структуры, с тем чтобы установить корреляцию этих искажений с СП свойствами. При решении этих задач необходимо, в первую очередь, знать, какое положение занимает мессбауэровский атом в кристаллической решетке. Относительно атомов олова можно высказать следующие соображения. Ионный радиус Sn^{4+} ($r = 0,71 \text{ \AA}$) почти совпадает с ионным радиусом Cu^{2+} ($r = 0,72 \text{ \AA}$) и значительно отличается от ионных радиусов других катионов (Ba^{2+} , Eu^{3+}). Далее, существует ряд оловосодержащих соединений с перовскитной структурой (например, BaSnO_3), в которых атомы олова занимают кристаллографическую позицию, аналогичную положению атомов меди в керамике 1–2–3. Все это с достаточной определенностью указывает на то, что примесь олова при введении в керамику $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ замещает медь. К сожалению, прямые данные о локализации атомов олова в решетке керамики 1–2–3 нам не известны.

Исследуемые в настоящей работе образцы керамики $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ готовились методом реакций в твердой фазе¹. Олово в концентрациях 0,3, 0,6 и 1,2% по отношению к атомам Cu вводилось добавлением соответствующего количества SnO_2 , обогащенного изотопом ^{119}Sn . Температура СП перехода, определенная по температурной зависимости сопротивления, для всех образцов составляла около 92 К при ширине перехода примерно 1 К. Поскольку образцы имели одинаковые мессбауэровские спектры, детальные измерения были выполнены только на одном из них, содержащем 0,6% Sn. Рентгеноструктурный анализ этого образца показал, что он имеет орторомбическую структуру с параметрами: $a = 3,873 \text{ \AA}$, $b = 3,922 \text{ \AA}$, $c = 11,711 \text{ \AA}$.

Часть образца была переведена в тетрагональную фазу. Для этого кусочек керамики был отожжен на воздухе при 900°C с последующей закалкой в жидкий азот. Рентгеноструктурный анализ подтвердил образование тетрагональной фазы с параметрами: $a = 3,891 \text{ \AA}$, $c = 11,787 \text{ \AA}$.

Мессбауэровские измерения были выполнены в проточном гелиевом криостате в диапазоне температур 5–300 К. В качестве радиоактивного источника использовалось соединение $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$. Аппаратурная ширина линии источника (с тем же поглотителем) $\Gamma_0 = 0,6 \text{ мм/с}$.

На рис. 1 показаны спектры орторомбической и тетрагональной фаз керамики $\text{EuBa}_2(\text{Cu}_{0,994}\text{Sn}_{0,006})_3\text{O}_{7-x}$ при комнатной температуре. Вид спектров практически не меняется во всем исследуемом диапазоне температур. Положение мессбауэровской линии однозначно указывает на то, что ион олова находится в состоянии, близком к Sn^{4+} . Положение линии слабо меняется с температурой, что объясняется температурным красным смещением мессбауэровского спектра.

Наилучшее описание спектров обеих фаз достигается с помощью суперпозиции двух квадрупольных дублетов, параметры которых для двух значений температур приведены

в таблице. Отметим, что описание в математическом смысле оказывается не всегда однозначным (в основном, это отражается на параметрах дублета B), что связано с неразрешенным характером спектров. Тем не менее на основании результатов математической обработки можно сделать некоторые выводы.

фаза	T, K	дублет	I_A / I_B	изомерный сдвиг, мм/с (отн. CaSnO_3)	квадрупольное расщепл., мм/с	Γ , мм/с
орторомбическая	300	A	2,4 (1)	0,00 (1)	0,38 (2)	0,96 (4)
		B		0,18 (2)	1,19 (3)	
	8	A	2,4 (3)	0,06 (1)	0,36 (2)	0,98 (5)
		B		0,22 (2)	1,11 (5)	
тетрагональная	300	A	2,6 (2)	-0,05 (2)	0,46 (3)	1,00 (4)
		B		0,25 (4)	0,85 (6)	
	5	A	2,4 (1)	-0,06 (2)	0,49 (3)	1,04 (4)
		B		0,33 (2)	0,67 (3)	

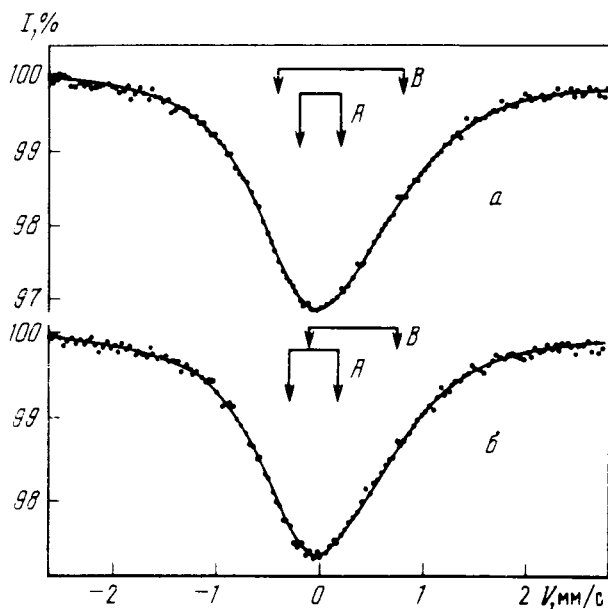


Рис. 1. Спектры керамики $\text{EuBa}_2(\text{Cu}_{0,994}\text{Sn}_{0,006})_3\text{O}_{7-x}$ при $T=300$ К: a — орторомбическая фаза; b — тетрагональная фаза. Сплошная линия — результат математической обработки спектра. Стрелками показано положение линий дублетов A и B

Так дублет A , параметры которого практически не меняются при переходе от орторомбической фазы к тетрагональной, естественно было бы отнести к атомам олова, занимающим позиции $\text{Cu}2$ ("плоскости"), поскольку известно, что кислородное окружение $\text{Cu}2$ одинаково для обеих фаз. Соответственно, дублет B будет тогда отвечать атомам олова в позициях $\text{Cu}1$ ("цепочки"). Количество кислородных вакансий в ближайшем окружении $\text{Cu}1$ различно для орторомбической и тетрагональной фаз, что должно приводить к отличающимся значениям градиента электрического поля (ГЭП) в узлах $\text{Cu}1$. Подобная интерпретация согласуется и с тем фактом, что отношение интенсивностей дублетов $I_A/I_B \approx 2,5$ близко к относительному количеству кристаллографических положений $\text{Cu}2$ и $\text{Cu}1$

(позиций Cu2 вдвое больше). К сожалению, непосредственный расчет ГЭП на ядре ^{119}Sn для конкретных конфигураций кислородного окружения олова в позициях Cu1 и Cu2 трудно осуществим, поскольку невозможно точно учесть вклад в ГЭП со стороны электронных орбиталей, связывающих олово и кислород. Отсюда — сложность сопоставления параметров квадрупольных дублетов *A* и *B* тем или иным конфигурациям окружения. Соотнося дублет *B* с позицией Cu1, следует, однако, иметь в виду, что примесный атом олова может формировать ближайшее окружение, отличное от окружения иона меди. В частности, в окружении олова одна вакансия может быть занята "дополнительным" атомом кислорода, с тем чтобы удовлетворить "избыточную" (по сравнению с ионом меди) валентность Sn^{4+} .

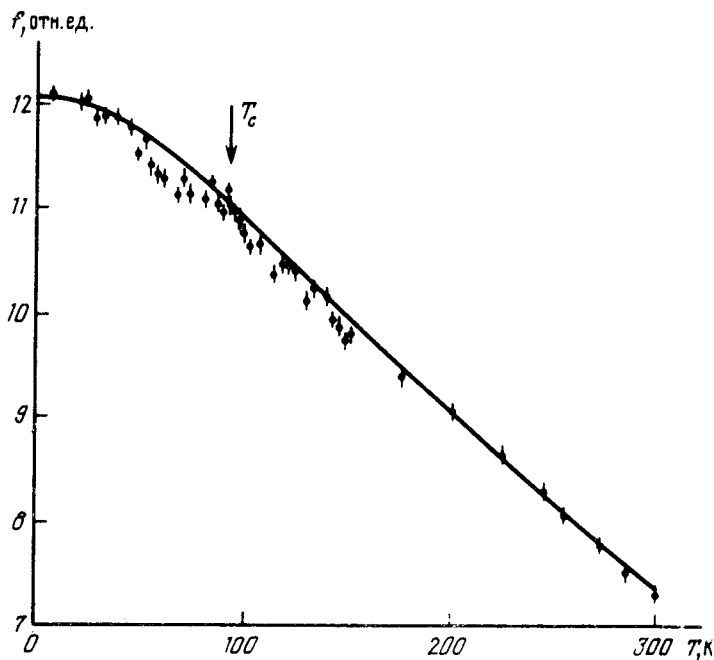


Рис. 2. Температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра (площади спектра). Сплошная кривая — результат расчета по дебаевской модели с $\Theta = 290 \text{ K}$

Для образца орторомбической фазы была измерена температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра. Вероятность определялась как площадь экспериментального спектра. Результаты измерений представлены на рис. 2. Сплошная кривая соответствует расчету по дебаевской модели с температурой Дебая $\Theta = 290 \text{ K}$. Видно, что в целом экспериментальная зависимость следует дебаевскому поведению, в отличие от $^2, ^3$, где начиная от 120 — 150 К и до гелиевых температур авторы наблюдают возрастающее отклонение от дебаевской кривой, соответствующей $\Theta = 310 - 320 \text{ K}$. Заметим, впрочем, что подобные выводы существенно зависят от того, привязывается ли расчетная кривая к высокотемпературному или к усредненному ходу экспериментальной кривой. Особенностью экспериментальной зависимости, полученной в настоящей работе, является ее слабо нерегулярный ход ниже примерно 150 К и небольшая аномалия, имеющая характер "провала", которая возникает сразу после СП перехода. Вид аномалии свидетельствует о некотором усилении амплитуды колебаний примесных атомов олова вблизи T_c . Учитывая, что олово находится в позициях меди, такое усиление колебаний можно связать с размягчением фоновой моды, отвечающей взаимным колебаниям атомов меди и кислорода 4 . Заметим, что температурная зависимость вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах ^{151}Eu в той же керамике не обнаруживает каких-либо аномалий или отклонений от кривой Дебая 5,6 , то есть колебания редкоземельных атомов не чувствительны к СП переходу.

Авторы выражают признательность М.С.Григорьеву за проведение рентгеноструктурного анализа образцов.

Литература

1. Головашкин А.И., Иваненко О.М., Мицен К.В., Храменко Н.Е. Препринт-298, ФИАН, Москва, 1987.
2. Boolchand P., Enzweiler R.N., Zitkovsky I. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 3766.
3. Tan Yuen, Lin C.L., Crow J.E. et al. Phys. Rev. B, 1988, 37, 3770.
4. Phillips J.C. Phys. Rev. B, 1987, 36, 861.
5. Coey J.M.D., Donnelly K. Z. Phys. B, 1987, 67, 513.
6. Андрианов В.А., Анисимова О.Л., Козин М.Г. и др. ФТТ, 1988, 30, 2859.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного института
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
24 ноября 1988 г.