

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ Fe В СВЕРХПРОВОДНИКЕ $YBa_2(Cu_{0,95}Fe_{0,05})_3O_{7,01}$

И.С.Любутин, В.Г.Терзиев, О.Н.Морозов

С помощью мессбауэровской спектроскопии в соединении $YBa_2(Cu_{0,95}Fe_{0,05})_3O_y$ обнаружено магнитное упорядочение атомов железа как в сверхпроводящем СП ($y = 7,01$), так и в несверхпроводящем ПП ($y = 6,48$) состояниях. Показано, что в СП-образце сверхпроводимость сосуществует с магнитным упорядочением атомов Fe в узлах Cu1. В ПП-образце атомы Fe в Cu1-узлах имеют точку магнитного упорядочения $T_M \cong 20K$, которая понижается на 10K при переходе в СП-состояние.

Эффект магнитного упорядочения атомов железа ниже температуры сверхпроводящего перехода в системе $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ наблюдался в ряде работ ¹⁻⁹. Чтобы сделать заключение о возможности сосуществования магнетизма и сверхпроводимости необходим тщательный анализ условий, при которых этот эффект возникает и знание точной локализации атомов Fe в структуре фазы 1-2-3. В настоящей работе с помощью мессбауэровской спектроскопии показано, что в образцах $YBa_2(Cu_{0,95}^{57}Fe_{0,05})_3O_y$ при низких температурах происходит магнитное упорядочение атомов железа в узлах Cu1 как в сверхпроводящем ($y = 7,01$), так и в несверхпроводящем ($y = 6,48$) состояниях. Характер магнитного упорядочения и его температурная зависимость сильно меняется при переходе сверхпроводника в полупроводник. Наблюден эффект частичного "подавления" магнетизма сверхпроводимостью.

Технология синтеза образцов, контролируемой отгонки кислорода, а также методики определения содержания кислорода подробно описана в ¹⁰. По рентгеновским данным исходный образец $YBa_2(Cu_{0,95}^{57}Fe_{0,05})_3O_{7,01}$ был однофазным и имел тетрагональную структуру ($a = b = 3,864\text{Å}$; $c = 11,682\text{Å}$). Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла $T_c = 69K$ на уровне 50% R_H при $\Delta T_c = 7K$. Возвратного перехода в нормальное состояние при низких температурах не наблюдается. При отгонке кислорода до $y = 6,48$ электросопротивление образца вплоть до $T = 4,2K$ носит полупроводниковый характер. Мессбауэровские спектры ядер ⁵⁷Fe снимались в режиме поглощения в диапазоне температур $5 \leq T \leq 500K$.

В спектре исходного образца с $y = 7,01$ (см. рис. 1а) при комнатной температуре наблюдается суперпозиция четырех квадрупольных дублетов D_1 , D_2 , D_3 и D_4 , соответствующих ионам железа в различных локальных структурных позициях. В ряде работ ^{8,10-13} установлено, что компоненты D_1 , D_2 и D_4 все относятся к атомам железа в позициях меди Cu(1) и различаются числом и характером локализации атомов кислорода в ближайшем окружении. Недавно показано ¹⁰, что из двух доминирующих в спектре компонент D_1 и D_2 компонента D_1 отвечает кислородной координации плоского квадрата (узлы Cu(1): два атома O1 по оси "с" и два O4 по оси "b"), а D_2 пятикратной пирамидальной координации узлов Cu(1), образующейся при захвате атомами железа дополнительного кислорода, который располагается в базисной плоскости на оси "а", в позициях O5. Природа компонент D_3 и D_4 окончательно не установлена. Как два альтернативных источника компоненты D_3 сейчас обсуждаются атомы Fe в узлах Cu(2) и атомы Fe в координации полного октаэдра в узлах Cu(1) (см. ¹⁰). Параметры сверхтонкого взаимодействия для всех компонент приведены в таблице.

При отгонке кислорода до $y = 6,48$ наблюдается исчезновение компонент D_2 и D_3 ; на рис. 1а на их месте видны провалы. Одновременно увеличивается интенсивность компоненты D_1 , и появляются две новые компоненты: квадрупольная

$D5$ и магнитная DM . Последняя особенно хорошо проявляется при снятии спектра в большом диапазоне скоростей (см. рис.2, $T=297K$), а на рис.1а в левом крыле спектра видны только следы магнитной сверхтонкой структуры. Параметры сверхтонкого взаимодействия этой магнитной компоненты (см. таблицу) принуждают отождествить ее с компонентой $D3$, присутствующей в насыщенном кислородом образце, но исчезнувшей после отгонки кислорода.

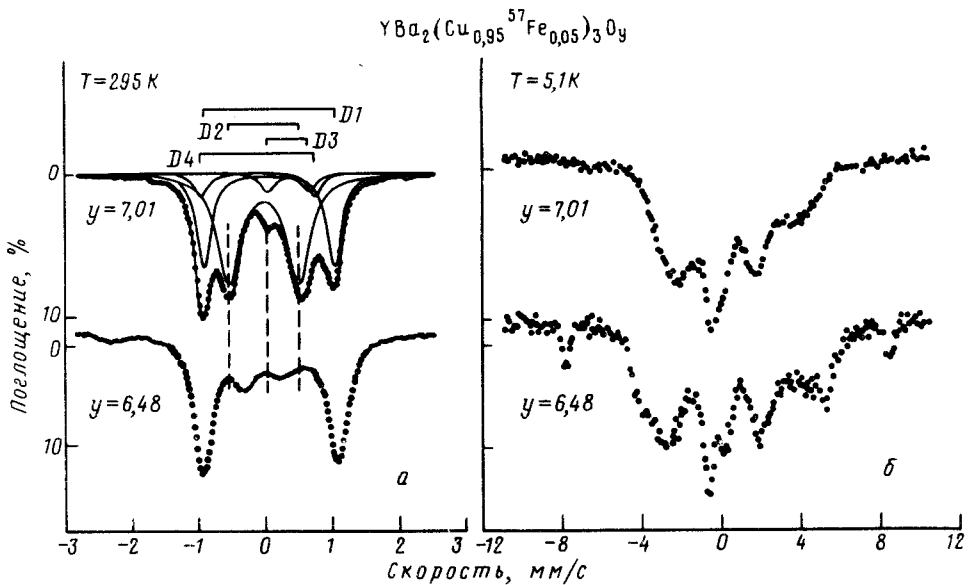


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $YBa_2(Cu_{0,95}^{57}Fe_{0,05})_3O_y$ для сверхпроводящего ($y=7,01$) и несверхпроводящего ($y=6,48$) состояний: $a - T=295K$, $b - T=5,1K$. Показано разложение спектров на компоненты $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$. Пунктирными линиями подчеркнуто исчезновение компонент $D2$ и $D3$ в образце с $y=6,48$

Параметры сверхтонкого взаимодействия, полученные из мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe при $T=295K$ для $YBa_2(Cu_{0,95}Fe_{0,05})_3O_y$

y		QS , мм/с	IS , мм/с	S , %	Γ , мм/с	H_{hf} , кЭ
7,01	$D1$	1,95	0,056	32	0,27	0
	$D2$	1,04	-0,024	55	0,42	0
	$D3$	0,60	0,338	6	0,23	0
	$D4$	1,62	-0,092	7	0,24	0
6,48	$D1$	2,02	0,073	64	0,35	0
	$D5$	0,58	-0,025	29	0,61	0
	DM	0,21	0,254	7	0,39	296
Ошибка		0,01	0,007	0,5	0,02	2

QS - квадрупольное расщепление; IS - изомерный сдвиг относительно $\alpha - Fe$; S - относительная площадь компоненты; Γ - ширина линий; H_{hf} - магнитное поле на ядре ^{57}Fe

Исследование образца с $y=6,48$ при высоких температурах показывает, что магнитное сверхтонкое расщепление компоненты DM сохраняется вплоть до $T \cong 405K$ (см. рис. 2 и рис. 3а). Эта температура близка к значению точки Нееля, связанной с антиферромагнитным упорядочением атомов меди в узлах

Cu(2) обедненного кислородом соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,2}$ ¹⁴. Таким образом, компонента DM ($D3$) принадлежит атомам Fe, непосредственно "чувствующим" магнитное состояние атомов Cu в узлах Cu(2).

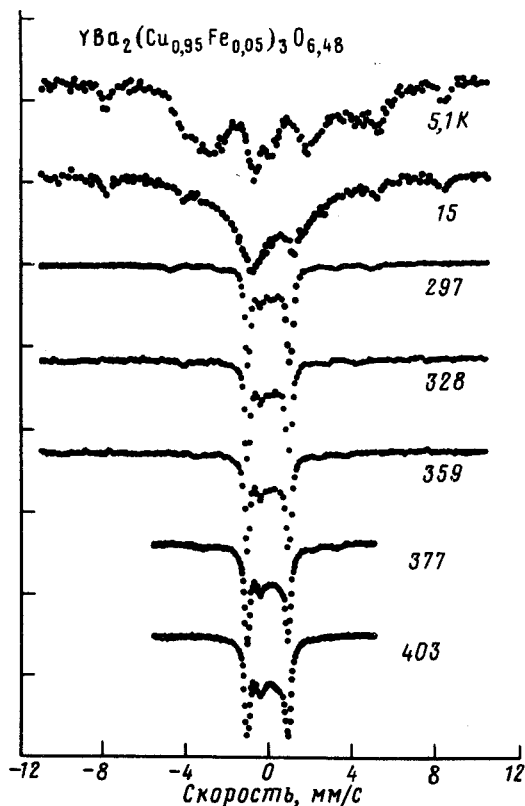


Рис. 2. Изменение мессбауэровских спектров $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}^{57}\text{Fe}_{0,05})_3\text{O}_{6,48}$ в диапазоне температур $5 < T < 403\text{K}$

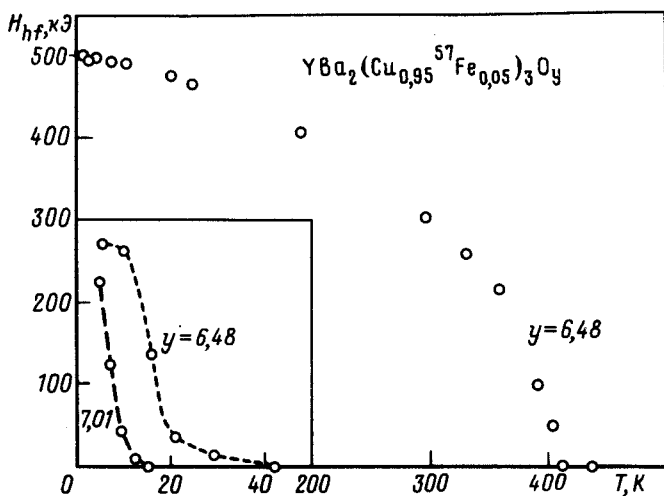


Рис. 3. Температурная зависимость сверхтонких магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_3\text{O}_y$ для сверхпроводящего ($y = 7,01$) и несверхпроводящего ($y = 6,48$) образцов. На вставке увеличен масштаб по оси абсцисс

При понижении температуры до 5,1К в спектре образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_3\text{O}_{6,48}$ наблюдается магнитное сверхтонкое расщепление всех компонент (рис. 1б). Это указывает, что все атомы железа становятся магнитно упорядоченными. Величина магнитного поля на ядре атомов железа ($H_{hf} \cong 275$ кЭ) для основной группы линий значительно меньше, чем для компоненты DM ($H_{hf} \cong 500$ кЭ) (см. рис. 3а). В работах ^{5,7} мы высказали и обосновали предположение, что низкая величина поля H_{hf} связана с тем что ионы железа в позициях $\text{Cu}(1)$ находятся в низкоспиновом состоянии или состоянии с промежуточным спином ($S=3/2$ и 1).

Кроме величины поля H_{hf} (пропорционального магнитному моменту атомов Fe) и его температурная зависимость для этой группы линий также сильно отличается от поведения компоненты DM . Это поле резко падает в интервале 15 - 20К и затем тянется длинный "хвост" до $T \cong 40\text{К}$ (см. рис. 3а и 3б), указывающий на присутствие сильных магнитных корреляций и в этой области температур. Кривая не описывается законом Бриллюэна; точку перехода в магнитоупорядоченное состояние можно приближенно оценить равной $T_M \cong 20\text{К}$. Таким образом, в отличие от компоненты DM магнитное поведение атомов Fe в позициях $D1$ и $D5$ узлов $\text{Cu}(1)$ неадекватно поведению магнитных моментов меди в узлах $\text{Cu}(2)$.

Для сверхпроводящего образца с $y=7,01$ при $T=5,1\text{К}$ также обнаруживается магнитное расщепление всех компонент мессбауэровского спектра (рис.1б). Форма спектра для основной группы линий аналогична спектру образца с $y=6,48$ (рис. 1б) и величина магнитного поля H_{hf} на ядрах ^{57}Fe имеет также низкое значение (см. рис. 3б). Поскольку в образце $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_3\text{O}_{7,01}$ по крайней мере 90% атомов железа находится в позициях $\text{Cu}(1)$, то из этого результата следует, что в области гелиевых температур сверхпроводимость *существует* с магнитным упорядочением атомов Fe в узлах $\text{Cu}(1)$. Причем упорядоченны атомы Fe как в позициях типа $D1$, так и в позициях типа $D2$.

При повышении температуры магнитное поле H_{hf} резко уменьшается (рис.3б) и при $T \geq T_M \cong 10\text{К}$ спектры приобретают вид, характерный для парамагнитного состояния. Примечательно, что в сверхпроводящем образце значение температуры перехода атомов Fe в узлах $\text{Cu}(1)$ в магнитоупорядоченное состояние примерно на 10 градусов ниже, чем в том же образце, но потерявшем сверхпроводимость после отгонки кислорода (см. рис. 3б).

Как видно из рис. 1б в спектре образца с $y=7,01$, специально снятом с хорошей статистикой при $T=5,1\text{К}$ не наблюдается малоинтенсивной магнитной компоненты DM . Такая компонента, однако, наблюдалась при $T=0,1$ и $4,2\text{К}$ в работах ^{4,8,15} для сверхпроводящих образцов, но быстро исчезала с повышением температуры. По-видимому в нашем образце ионы Fe, отвечающие этим линиям при $T=5,1\text{К}$ уже перешли в парамагнитное состояние, их линии попадают в общий фон и неразрешимы ввиду их малой интенсивности. Таким образом магнетизм компоненты DM сильно подавляется при появлении сверхпроводимости.

Обнаруженный сдвиг температуры T_M при переходе в сверхпроводящее состояние можно связать либо с подмагничиванием в несверхпроводящем состоянии атомов Fe в узлах $\text{Cu}(1)$ магнитной подрешеткой атомов меди в узлах $\text{Cu}(2)$, либо с частичным подавлением магнетизма (атомы Fe в узлах $\text{Cu}(1)$) при появлении сверхпроводимости. Из-за антиферромагнитного упорядочения атомов меди в соседних плоскостях $\text{Cu}(2)$ - 0^{14} эффект подмагничивания атомов в узлах $\text{Cu}(1)$, лежащих между двумя такими плоскостями, должен быть, по-видимому, довольно слабым ввиду компенсации вкладов от соседних плоскостей. Механизм же подавления магнетизма сверхпроводимостью по-видимому можно обсуждать только когда будет понята природа самой высокотемпературной сверхпроводимости.

Авторы благодарны А.Я.Шапиро и Е.М.Смирновской за синтез и аттестацию образцов. Работа поддерживается Научным советом по ВТСП и выполнена в рамках проекта N646 Государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

Литература

1. Qiu Z.Q. et al. J. Magn. Magn. Mater., 1987, 69, L221.
2. Zhou X.Z. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 7230.
3. Любутин И.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 196.
4. Tamaki T. et al. Solid State Comm., 1988, 65, 43.
5. Любутин И.С. и др. I Всесоюзное совещание по ВТСП, Харьков, 1988. Тезисы, ч.2, с. 55.
6. Nowik I. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 6677.
7. Lyubutin I.S., Terziev V.G. Progress in High Temperature Superconductivity, World Scientific, 1989, 21, 281.
8. Nasu S. et al. Progress in High Temperature Superconductivity, ed. Y. Murakami, World Scientific, Singapore, 1989, 15, 214.
9. Qiu Z.Q. et al. J. Magn. Magn. Mater., 1989, 78, 359.
10. Lyubutin I.S. et al. Physica C, 1990, 169, 361.
11. Sedykh V. et al. Solid State Comm., 1988, 67, 1063.
12. Tamaki T. et al. Proceedings of the ICAME-89, Budapest, 1989, Hyperfine Interactions, 1990, 55, 1393.
13. Lee H. et al. Phys. Lett. A, 1989, 140, 75.
14. Tranquada J.M. et al. Phys. Rev. B, 1988, 38, 2477.
15. Shinjo T. et al. Mechanisms of High Temperature Superconductivity, editors: H. Kamimura and A. Oshiyama, Springer Series in Materials Science, 1989, 11, 166.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 октября 1990 г.