

К. Х. Бабамуратов, кан. физ.-мат. наук,  
Ж. Х. Разаков, преподаватель,  
М. Р. Саттаров, преподаватель,  
О. Х. Бабаханов, магистр  
(ТерГУ, г. Термез, Узбекистан)

## СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ ПОДРЕШЕТОК МЕДИ В КЕРАМИКАХ $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$

Известно, что в сверхпроводящей керамике  $YBa_2Cu_3O_{7-z}$  с орторомбической решеткой по мере уменьшения содержания кислорода происходит уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c$ , и при  $z > 0,6$  сверхпроводимость исчезает, решетка становится тетрагональной и одновременно появляется антиферромагнитное упорядочение подрешетки Cu (2). Замещение в керамике  $YBa_2Cu_3O_7$  части атомов меди атомами железа (образование твердого раствора  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$ ) сопровождается аналогичными эффектами: по мере возрастания  $x$  уменьшается  $T_c$ , при  $x > 0,05$  происходит перестройка орторомбической решетки в тетрагональную, при  $x > 0,45$  сверхпроводимость исчезает. Наиболее существенным моментом является факт сосуществования в керамике  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$  в области составов  $0,03 < x < 0,45$  сверхпроводимости и магнитного упорядочения атомов железа в узлах меди (последнее установлено методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{57}Fe$  в большом числе работ. Однако остается неясным, связано ли магнитное упорядочение атомов железа в решетке  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$  с магнитным упорядочением атомов меди.

Для решения этого вопроса перспективным представляется использование эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{61}Cu$  ( $^{61}Ni$ ): после распада материнского ядра  $^{61}Cu$  в узле меди образуется мессбауэровский зонд  $^{61}Ni$ , ядерные параметры которого позволяют надежно регистрировать магнитное упорядочение в узлах меди. Для исследований были использованы две пары образцов:  $YBa_2Cu_3O_{6.96}$  (орторомбическая модификация,  $T_c = 92$  К),  $YBa_2Cu_3O_{6.1}$  (тетрагональная модификация,  $T_c < 4,2$  К) и  $YBa_2Cu_{2.8}Fe_{0.2}O_{7.03}$  (тетрагональная модификация,  $T_c = 50$  К),  $YBa_2Cu_{2.5}Fe_{0.5}O_{7.18}$  (тетрагональная модификация,  $T_c < 4,2$  К).

Образцы  $YBa_2Cu_3O_{6.96}$  и  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7+y}$  готовились методом высокотемпературного твердофазного синтеза. В качестве компонент использовались  $Y_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $Fe_2O_3$  (обогащение по изотопу  $^{57}Fe$  состав-

ляло 92%) и  $\text{BaCO}_3$ . После спекания при  $900^\circ\text{C}$  в течение 20 h на воздухе образцы подвергались отжигу в токе кислорода при температуре  $920^\circ\text{C}$  в течение 70 h с последующим охлаждением со скоростью 5 K/min. Отжиг образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 h при постоянной откачке приводил к получению  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ .

Легирование образцов изотопом  $^{61}\text{Cu}$  проводилось диффузионным отжигом при  $450^\circ\text{C}$  в течение 30 min в токе кислорода (кроме образца  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ , который легировался диффузионным отжигом при  $650^\circ\text{C}$  в течение 30 min при откачке). Для контрольных образцов не отмечалось изменений структуры, величины  $T_c$  или содержания кислорода. Согласно [10], описанная процедура гарантирует вхождение изотопа  $^{61}\text{Cu}$  в медные узлы решетки.

Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) снимались при 80 и 4,2 K на промышленном спектрометре, стандартным поглотителем служил сплав  $\text{Ni}_{0.86}\text{V}_{0.14}$  с поверхностной плотностью  $1500 \text{ mg/cm}^2$ . Типичные спектры приведены на рисунке 1.

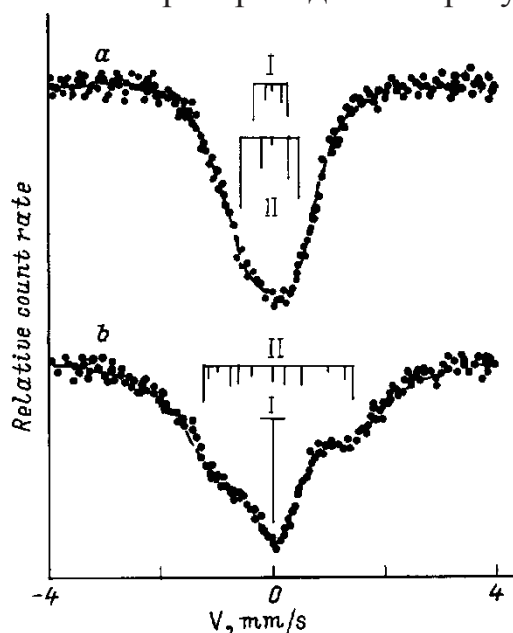


Рисунок 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) при 80 K керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$  (a) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  (b). Показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II)

В Y-системе атомы меди занимают две кристалло-графически неэквивалентные позиции Cu (1) и Cu (2), заселенные как 1:2. В соответствии с этим экспериментальные мессбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) указанных керамик мы представляли, как наложение двух муль-

типлетов, отвечающих центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (1) и Cu (2). Каждый мультиплет описывался суперпозицией либо пяти линий с относительными интенсивностями 10 : 4 : 1 : 6 : 9 (в случае чистого квадрупольного взаимодействия), либо двенадцати линий с относительными интенсивностями 10 : 4 : 1 : 6 : 6 : 3 : 3 : 6 : 6 : 1 : 4 : 10 (в случае комбинированного квадрупольного и зеемановского взаимодействий), а положение линий мультиплета определялось как разность собственных значений  $E_m^I$  гамильтониана комбинированного сверхтонкого взаимодействия возбужденного и основного состояний  $^{61}\text{Ni}$

$$E_m^I = mg\beta_N H + \left\{ eQU_{zz} / 4I(2I-1) \right\} \times \\ \times \left\{ 3m^2 - I(I+1) \right\} \left\{ (3\cos^2\theta - 1) / 2 \right\},$$

где  $I$  – спин ядра;  $H$  – магнитное поле на ядре;  $U_{zz}$  – главная компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) на ядре;  $\theta$  – угол между главной осью тензора ГЭП и направлением магнитного поля;  $m$  – магнитное квантовое число;  $Q$  – квадрупольный момент ядра,  $g$  – ядерный  $g$ -фактор;  $\beta_N$  – ядерный магнетон. Приведенная формула справедлива для аксиально-симметричного тензора ГЭП как для  $gH \gg eQU_{zz}$ , так и для  $H = 0$  (но в последнем случае следует брать  $\theta = 0^\circ$ ).

Расчетный спектр подгонялся к экспериментальному методом наименьших квадратам, причем подгоночными параметрами были не параметры отдельных линий, а параметры гамильтониана  $H$  и  $U_{zz} \left\{ (3\cos^2\theta - 1) / 2 \right\}$ , а также положения центров тяжести мультиплетов. Поскольку в мессбауэровских спектрах  $^{61}\text{Ni}$  не наблюдается изомерного сдвига, мы следили за тем, чтобы центр тяжести расчетного мультиплета не отклонялся от нулевой скорости больше чем на  $\pm 0,05$  mm/s.

Мессбауэровский спектр  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  представляет собой суперпозицию двух квадрупольных мультиплетов, отвечающих центрам  $^{61}\text{Ni}$  (1) и  $^{61}\text{Ni}$  (2). На рисунке 1, а показаны положения компонент соответствующих мультиплетов и их относительные интенсивности. Отношение площадей под спектрами  $^{61}\text{Ni}$  (2) и  $^{61}\text{Ni}$  (1)  $P = 1,95$  (5), что близко к отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu (1). Полученные параметры спектров следующие:  $eQU_{zz} = 32$  (2) MHz для центров  $^{61}\text{Ni}$  (1) и  $eQU_{zz} = -54$  (2) MHz для

спектров  $^{61}\text{Ni}$  (2) (здесь  $Q$  – квадрупольный момент ядра  $^{61}\text{Ni}$  в основном состоянии).

Мессбауэровский спектр  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) полупроводниковой керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$  (рисунок 1, *b*) представляет собой суперпозицию квадрупольного мультиплета, отвечающего центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (1) ( $|eQU_{zz}| < 30$  MHz), и мультиплета, отвечающего центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (2), причем тонкая структура последнего спектра обязана своим происхождением комбинированному сверхтонкому (зеemanовскому и электрическому квадрупольному) взаимодействию  $eQU_{zz} = -48$  (3) MHz,  $H = 85$  (5) kOe,  $\theta = 90^\circ$  (10). Отношение площадей под спектрами  $^{61}\text{Ni}$  (2) и  $^{61}\text{Ni}$  (1) остается равным отношению заселенностей узлов Cu (2) и Cu (1) в решетке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $P = 1,97$  (5)). Спектры на рисунке 1 иллюстрируют возможности эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопе  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) для наблюдения магнитного упорядочения медной подрешетки керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$  при уменьшении содержания кислорода.

Мессбауэровский спектр  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) сверхпроводящей керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$  представляет собой наложение двух квадрупольных мультиплетов (рисунок 2, *a*), параметры которых близки к параметрам соответствующих спектров керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ , хотя отношение площадей под спектрами  $^{61}\text{Ni}$  (2) и  $^{61}\text{Ni}$  (1) существенно отличается от ожидаемого значения ( $P = 4,0$  (4)). Это, очевидно, связано как с уменьшением доли центров Cu (1) (из-за частичного замещения части узлов Cu (1) примесными атомами железа), так и с влиянием на параметры мессбауэровских спектров  $^{61}\text{Ni}$  примесных атомов железа (что уменьшает долю невозмущенного спектра от атомов  $^{61}\text{Ni}$  (1)).

Для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$ , в которой сверхпроводимость подавлена, в мессбауэровских спектрах  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) наблюдается зеemanовское расщепление (рисунок 2, *b*). К сожалению, разрешение спектров последней керамики оказалось недостаточным для выделения из экспериментальных спектров компонент, отвечающих центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (1) и Cu (2). Таким образом, как и в случае керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ , для керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+y}$  имеется очевидная корреляция между появлением магнитного упорядочения одной из медных подрешеток и исчезновением явления сверхпроводимости.

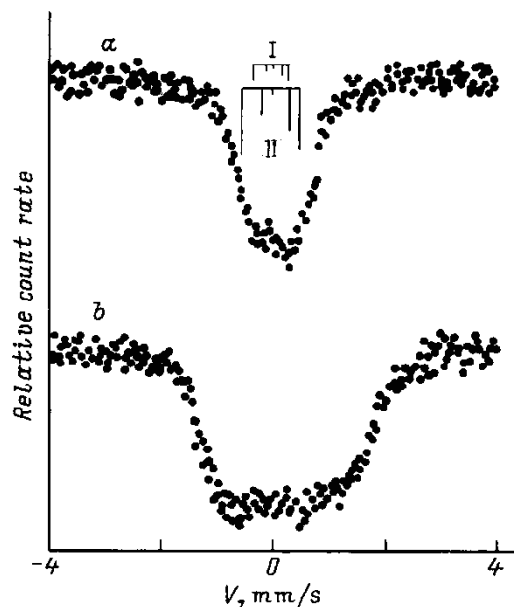


Рисунок 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры  $^{61}\text{Cu}$  ( $^{61}\text{Ni}$ ) при 4,2К керамик  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$  (a) и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$  (b). Для спектра a показано положение компонент мультиплетов, отвечающих центрам  $^{61}\text{Ni}^{2+}$  в узлах Cu (1) (I) и Cu (2) (II)

Для керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$  были также измерены мессбауэровские спектры  $^{57}\text{Fe}$  (в качестве стандартного источника использовался  $^{57}\text{Co}$  в паллади). В согласии с литературными данными при  $T < 50$  К спектры представляют собой плохо разрешенные зеемановские мультиплеты, отвечающие примесным атомам железа в узлах Cu (1) в состоянии типа «спинового стекла». Таким образом, мы должны констатировать отсутствие корреляции между магнитным упорядочением примесных атомов железа в подрешетке Cu (1) и магнитным упорядочением медных подрешеток керамики  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{7.03}$ . Однако повышение концентрации железа (переход к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{7.18}$ ) сопровождается как полным подавлением сверхпроводимости, так и появлением магнитного упорядочения медной подрешетки. Поскольку в последней керамике часть атомов железа стабилизируется в подрешетке Cu (2), очевидно, именно с этими атомами железа и следует связывать появление магнитного упорядочения медной подрешетки.