

**ДОКАЗАТЕЛЬСТВО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ
И СОСУЩЕСТВОВАНИЕ МАГНЕТИЗМА И СВЕРХПРОВОДИМОСТИ**

В СИСТЕМЕ $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_\delta$ ($0 \leq x \leq 0,5$).

*И.С.Любутин, Е.М.Смирновская, В.Г.Терзиев,
А.Я.Шапиро*

В системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_\delta$ при $x \leq 0,3$ обнаружены переходы в сверхпроводящее состояние; для $0,1 \leq x \leq 0,3$ наблюдается сосуществование магнитного упорядочения атомов Fe в "медной подрешетке" со сверхпроводимостью. Установлено, что все катионы в фазе 1–2–3 имеют металлический характер химической связи и поэтому рассматривать их валентные состояния не имеет смысла.

1. Сообщаются результаты синтеза и исследования свойств металлооксидной сверхпроводящей керамики на основе фазы 1–2–3, содержащей ионы железа. При синтезе образцов,

чтобы не вносить дополнительных зарядовых возмущений в "медную подрешетку", ионы иттрия замещались трехвалентным железом $Y_{1-x}Fe_x^{3+}Ba_2Cu_3O_8$, $x = 0,00; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$.

Рентгеновский анализ показал, что при $x \leq 0,2$ в образцах доминирует фаза 1-2-3 и дифрактограммы не фиксируют наличия посторонних железо-содержащих фаз. При $x > 0,2$ кроме основной фазы 1-2-3 появляется небольшая примесь фазы Fe_2O_3 , количество которой при $x = 0,5$ достигает 5-8%. Для всех концентраций сохраняется ромбическая структура, параметры элементарной ячейки слегка увеличиваются.

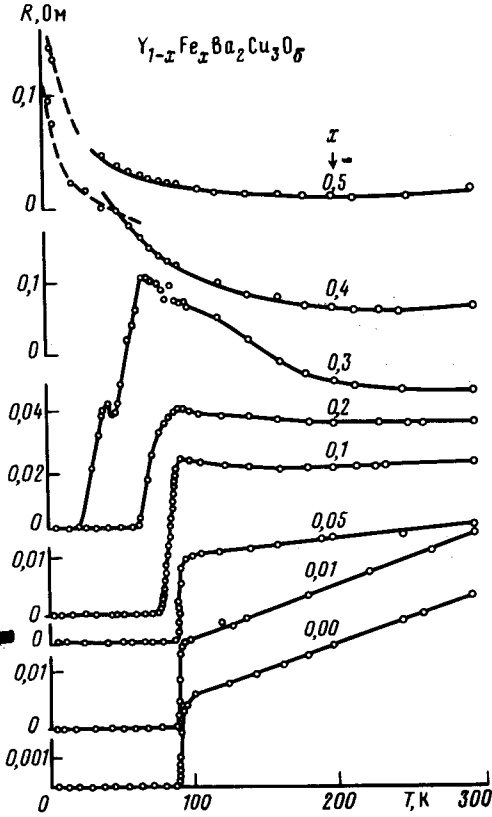


Рис. 1

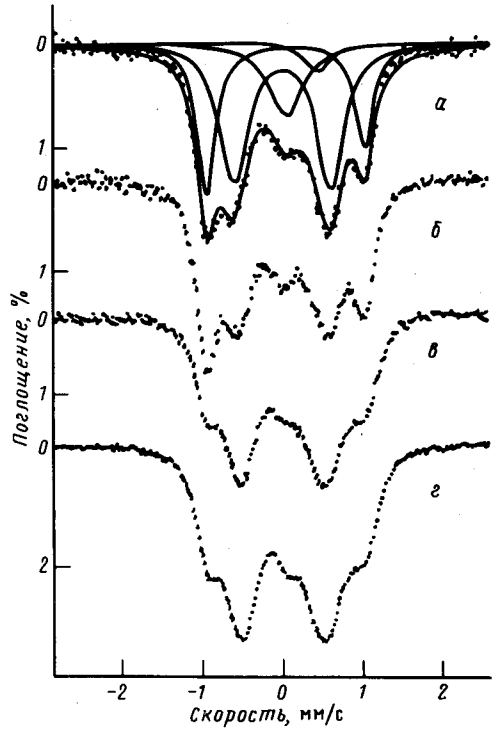


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость электросопротивления в системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_8$ для различных значений x

Рис. 2. Мессбауэровские спектры поглощения ядер Fe^{57} при $T = 295$ К в системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_8$ для разных x (а - $x = 0,05$; б - $x = 0,1$; в - $x = 0,2$; г - $x = 0,3$)

Температурные интервалы перехода в сверхпроводящее состояние и точки магнитного упорядочения T_N в системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_8$

Таблица 1

| x | 0,0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| Интервал T_c , К | 95 - 91 | 93 - 90 | 95 - 87 | 92 - 76 | 92 - 60 | 65 - 21 | - |
| T_N , К | - | - | - | ~10 | ~25 | ~35 | 56 |

2. На рис. 1 представлены температурные зависимости электросопротивления $R(T)$. Для образцов с концентрациями $0 \leq x \leq 0,3$ наблюдается переход в сверхпроводящее (СП) состояние при температурах, указанных в таблице 1. При $0 \leq x \leq 0,2$ точка начала СП-

рехода меняется незначительно. С ростом x увеличивается растянутость СП-перехода по температуре.

В нормальной фазе (при $T > T_c$) зависимость $R(T)$ имеет металлический характер при $x \leq 0,05$ и с ростом x постепенно переходит в полупроводниковый, при этом не наблюдается строгой линейности $R(T)$. Для концентраций $x = 0,1; 0,2$ и $0,3$ характерен рост сопротивления непосредственно перед СП-переходом, в результате чего на кривых $R(T)$ образуется максимум (см. рис. 1).

3. Мессбауэровские спектры образцов при 295 К представлены на рис. 2. Четкая сверхтонкая структура спектров и ее эволюция с изменением x позволяют однозначно разложить спектры на четыре компоненты (три дублета и синглет), отвечающие различным кристаллографическим позициям атомов Fe. Дублет, образованный крайними линиями спектра, мы отождествляем с атомами железа, замещающими медь в тетрагональных пирамидах. Именно для этих позиций следует ожидать больших градиентов кристаллического электрического поля (а следовательно, и большой величины квадрупольного расщепления QS в спектре Fe^{57}) из-за смещения катиона из центрального положения в кислородном пятивершиннике. Дублет, образованный внутренней парой линий (хорошо выражен на рис. 2 для $x = 0,2$ и $0,3$), мы относим к атомам железа, заместившим ионы меди в недостроенных по кислороду октаэдрах-"квадратах" (это позиции меди между двумя слоями бария). Уширение линий этого дублета (ширина $\Gamma = 0,6$ мм/с) очевидно связано с некоторым распределением мессбауэровских параметров (QS и IS) из-за подвижности кислородных вакансий в этих полиэдрах. Уширенный синглет в центре спектра естественно связать с атомами Fe на местах ионов иттрия в почти идеальных кислородных кубах. Высокая локальная симметрия окружения катиона в этих позициях должна приводить к нерасщепленной резонансной линии. Тщательный анализ спектров для различных x при разных температурах показал, что четвертая компонента спектра с положительным изомерным сдвигом связана с ионами железа, не вошедшими в кристаллическую структуру фазы 1-2-3. Эту компоненту следует отнести к примесной фазе Fe_2O_3 .

Т а б л и ц а 2

Содержание атомов железа (A) в катионных узлах фазы 1-2-3
(в % от общего количества Fe в образце),
изомерные химические сдвиги (IS) (относительно металлического α -Fe)
и квадрупольные расщепления (QS) для ядер Fe^{57} при 295 К

| x | 0,05 | | | 0,1 | | | 0,2 | | | 0,3 | | |
|----------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| | A , % | IS , мм/с | QS , мм/с | A , % | IS , мм/с | QS , мм/с | A , % | IS , мм/с | QS , мм/с | A , % | IS , мм/с | QS , мм/с |
| Пирамиды | 30 | +0,03 | 1,96 | 33 | +0,04 | 1,96 | 18 | +0,05 | 1,99 | 19 | +0,05 | 1,98 |
| Квадраты | 49 | 0,00 | 1,23 | 50 | 0,00 | 1,17 | 65 | -0,03 | 1,03 | 66 | -0,02 | 1,02 |
| Кубы | 16 | +0,03 | 0,20 | 17 | +0,04 | 0,20 | 4 | -0,02 | 0,16 | 6 | -0,03 | 0,19 |
| Ошибка | ± 1 | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | ± 1 | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | ± 1 | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ | ± 1 | $\pm 0,01$ | $\pm 0,02$ |

Параметры мессбауэровских спектров для каждой позиции атомов железа представлены в таблице 2. Из анализа этих параметров следуют три основных вывода:

а) атомы железа в структуре фазы 1-2-3 располагаются преимущественно ($\sim 90\%$) в позициях ионов меди — тетрагональных пирамидах и "квадратах", и лишь незначительная их доля идет в позиции ионов иттрия (кубы). В самой медной подрешетке большая часть железа размещается в "квадратах". В пирамиды входит в два-три раза (в зависимости от x) меньше атомов Fe. (Напомним, что в элементарной ячейке фазы 1-2-3 пирамид в два ра-

за больше, чем "квадратов"). С ростом x относительное содержание атомов Fe в "квадратах" все более увеличивается;

б) для $x = 0,05$ и $0,1$ обнаруживается заметная асимметрия линий квадрупольного дублета, принадлежащего пирамидам. Мы полагаем, что эта асимметрия обусловлена эффектом Гольданского — Карягина ¹ и свидетельствует об анизотропии тепловых колебаний атомов в пирамидах. При $T = 78$ К, т. е. при переходе в СП-состояние эта асимметрия сохраняется. Грубые оценки с использованием данных ² дают, например, для $x = 0,05$ величину $[\langle r_{\parallel}^2 \rangle - \langle r_{\perp}^2 \rangle]$ равную $0,09$ и $0,03$ (Å)² соответственно при 295 К и 78 К ($\langle r_{\parallel}^2 \rangle$ — средняя квадратичная амплитуда колебания атома Fe вдоль оси c). С ростом x асимметрия линий дублета уменьшается и при $x = 0,2$ исчезает;

в) наиболее интересный вывод следует из анализа изомерных химических сдвигов IS (см. табл. 2). Найденные нами значения IS для атомов железа в фазе 1—2—3 не имеют ничего общего со сдвигами для известных окислительных состояний железа Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных кислородных координациях ¹). В то же время они очень близки к сдвигу в металлическом железе. Отметим, что величины IS близки для всех трех позиций (пирамид, квадратов и кубов) атомов железа. Это говорит о том, что валентные электроны в фазе 1—2—3 не локализованы на атомах, а делокализованы по всему кристаллу. Плотность электронов s -типа приблизительно одинакова на всех узлах решетки и близка к ее значению в металлическом α -Fe. Это означает, что все катионы в фазе 1—2—3 (прежде всего медь в квадратах) имеют металлический характер химической связи и говорить об их валентном состоянии не имеет смысла.

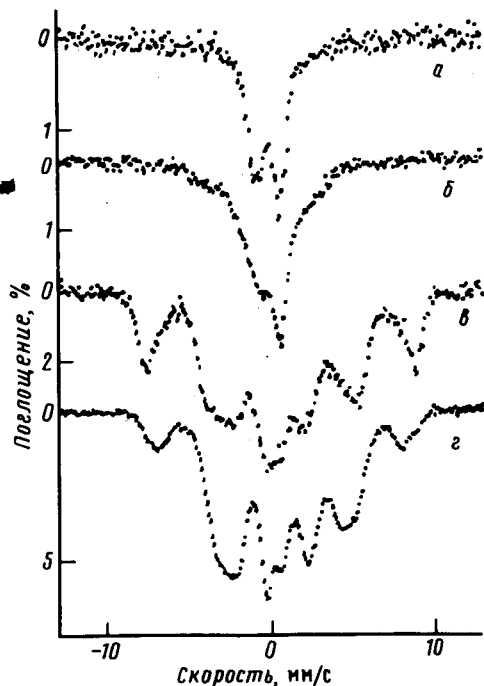


Рис. 3. Мессбауэровские спектры поглощения ядер Fe^{57} при $T = 4,2$ К в системе $Y_{1-x}Fe_xBa_2Cu_3O_6$ для разных x ($a - x = 0,05$; $б - x = 0,1$; $в - x = 0,2$; $г - x = 0,3$)

При понижении температуры до 78 К происходит увеличение сдвига всех линий на величину $+ (0,1 - 0,15)$ мм/с, что по-видимому, связано с температурным сдвигом, т. к. это значение близко к величине температурного сдвига в α -Fe для этого же интервала температур ⁴. Отсюда следует, что в СП-состоянии химическая связь остается металлической.

¹) Типичные значения IS для ионов Fe^{3+} в кислородных октаэдрах и пятивершинниках лежат в пределах $+ (0,20 - 0,55)$ мм/с (относительно металлического α -Fe) для Fe^{2+} диапазон сдвигов $+ (0,95 - 1,5)$ мм/с ³

4. При понижении температуры от 295 К до 78 К не происходит сколько-нибудь существенного изменения в характере мессбауэровских спектров. Это говорит об отсутствии структурных или кристаллохимических превращений в этой области температур. Однако, совершенно иной вид спектры приобретают при 4,2 К (рис. 3). На образцах с $x = 0,2$ и $0,3$ четко фиксируется дополнительное расщепление линий, природа которого носит магнитный характер. Следы магнитного расщепления линий видны также в образце с $x = 0,1$. Лишь для $x \leq 0,05$ магнитного взаимодействия не наблюдается. По температурной зависимости величины магнитного расщепления спектров мы приблизительно оценили температуры появления магнитного упорядочения T_N (см. табл. 1). При 4,2 К величина магнитного поля на ядрах Fe^{57} равна ~ 330 кЭ. Это значение совпадает с полем в металлическом α -Fe и является еще одним доказательством металлического состояния фазы 1–2–3.

Обратим внимание на следующее: во-первых, интересен сам факт сосуществования сверхпроводимости с магнитным упорядочением атомов Fe, находящихся, как было показано выше, в медной подрешетке. Во-вторых, сравнительно высокие значения T_N при столь низких концентрациях атомов Fe вряд ли можно объяснить только обменным взаимодействием между атомами железа Fe–Fe. По-видимому, здесь возникают также обменные взаимодействия между железом и медью Fe–Cu, приводящие к магнитному упорядочению атомов меди. Можно предположить, что разрушение сверхпроводимости по мере увеличения концентрации железа происходит из-за вовлечения атомов меди в обменное взаимодействие с железом.

Литература

1. Химические применения мессбауэровской спектроскопии. ред. В.И.Гольдманский, Р.Х.Гербер. М.: Мир, 1970, с. 86.
2. Flinn R.S., Ruby S.L., Kehl W.L. Science, 1964, 143, 1434.
3. Menil F. J. Phys. Chem. Sol., 1985, 46, 763.
4. Preston R.S., Hanna S.S., Heberle J. Phys. Rev., 1962, 128, 2207.