

КИСЛОРОДНОЕ ОКРУЖЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В КЕРАМИКЕ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

А.И. Чумаков, Р.С. Ларина, Г.В. Смирнов

Измерены мессбауэровские спектры системы $YBa_2Cu_3(1-x)^{57}Fe_{3x}O_{7-\delta}$ ($x = 0,01, 0,02, 0,10$) с разной степенью дефицита кислорода δ . Показано, что спектры являются суперпозицией четырех квадрупольных дублетов, которые идентифицированы с положениями атомов железа в матрице. Сделан анализ изменения химического окружения железа при уходе кислорода.

Целью работы являлось изучение кислородного окружения внедренных в сверхпроводящую керамику атомов железа на основе анализа изменения мессбауэровского спектра железа при понижении содержания кислорода в системе. Измерения проводились на образцах из двух партий. Из первой партии изучался один образец с содержанием железа $x = 0,01$, из второй – три образца с содержанием железа $x = 0,01, 0,02$ и $0,10$.

Характерные параметры сверхпроводящего перехода, измеренные для первого образца, составили $T_c = 83,9$ К, $\Delta T_c = 6,3$ К. Образцы приготавливались из порошка, наносимого на алюминиевую фольгу и закрепляемого клеем БФ-6. Использовался мессбауэровский источник $Co\ 57$ в матрице хрома.

Мессбауэровские спектры на всех образцах измерялись два раза: до и после вакуумной обработки (откачки в течение суток при комнатной температуре). Вакуумная обработка привела к изменению спектра только для образца из первой партии (рис. 1).

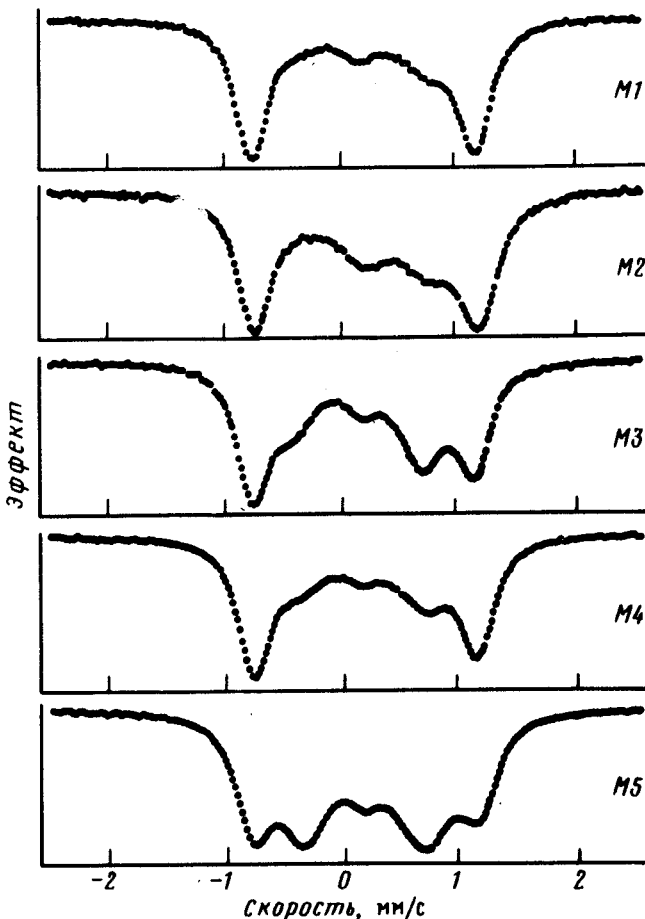


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов: M1, M2 – образцы из первой партии, соответственно до и после вакуумной обработки, $x = 0,01$; M3, M4, M5 – образцы из второй партии, $x = 0,01, 0,02, 0,10$

Была проведена обработка спектров на ЭВМ с целью найти такой наименьший набор симметричных дублетов, чтобы каждый из имеющихся мессбауэровских спектров можно было представить в виде их суммы с различными парциальными вкладами. Оказалось, что для набора из трех дублетов указанная задача неразрешима. Полученные в результате разложения по 4 дублетам параметры приведены в таблице 1. Указанные погрешности соответствуют дисперсии значений параметров по образцам.

Т а б л и ц а 1

Изомерный сдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS) и ширина линии (LW) дублетов Д1 – Д4

Параметр	ДУБЛЕТЫ			
	Д1	Д2	Д3	Д4
IS , мм/с	$0,17 \pm 0,02$	$-0,01 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
QS , мм/с	$1,97 \pm 0,01$	$1,46 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,12$
LW , Г	$3,30 \pm 0,02$	$3,46 \pm 0,04$	$3,31 \pm 0,04$	$5,52 \pm 0,06$

В соответствии с существующими представлениями ¹ внедренный атом железа занимает в матрице одно из двух положений меди Cu1 и Cu2 (рис. 2). Первое из них характеризуется ромбическим окружением атомов кислорода, второе – окружением в виде пирамиды. Оценочные расчеты дают величину градиента электрического поля для Cu1 вдвое больше, чем для Cu2 (см. также ²). Исходя из этого можно предположить, что положению Cu1 отвечает дублет Д1, а Cu2 – либо Д3 либо Д4.

● Cu2 ● Cu1 ○ O

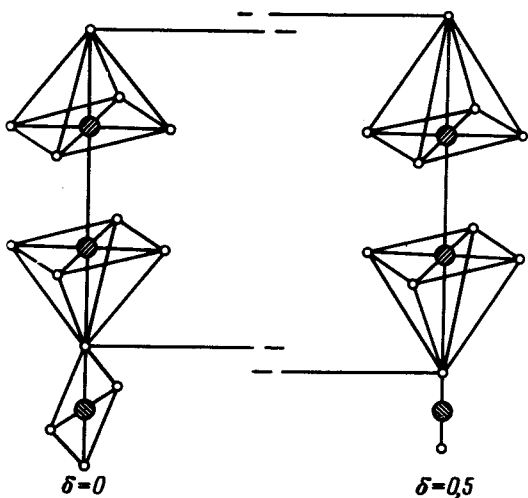


Рис. 2. Изменение химического окружения примесных атомов железа при уходе кислорода

Для более точной идентификации найденных дублетов с возможными положениями атомов железа в матрице необходимо сравнить парциальные вклады отдельных дублетов в спектры (табл. 2). Особенно информативным при этом оказывается сопоставление М1 и М2, поскольку единственным возможным отличием между ними может быть понижение концентрации кислорода для М2. Из таблицы 2 видно, что 30% от первоначальных сигналов Д1 и Д4 пере-

шли в сигналы Д3 и Д2 соответственно (с точностью до указанной погрешности определения парциальных вкладов). Отсюда можно заключить, что Д1 и Д4—сигналы атомов железа из положений Cu1 и Cu2, а Д3 и Д2 — сигналы из тех же положений, но в условиях дефицита кислорода. Становится ясной причина наблюдаемого различия спектров для образцов с одним и тем же содержанием железа: в 1 и 3 образцах различна относительная заселенность положений Cu1 и Cu2. Тот факт, что во всех образцах это отношение существенно меньше 2 — соотношения числа положений Cu2 и Cu1 в матрице — говорит о том, что примесные атомы железа гораздо более активно "идут" в ромбическое окружение кислорода, нежели в пирамидальное. В этих условиях относительно высокая заселенность положения Cu2 в 3 образце может являться признаком присутствия в третьем образце "чисто железных" кластеров $YBa_2Fe_3O_{7-\delta}$ (в тетрагональной фазе). Возможно, более сильное связывание атомов кислорода в таких кластерах явилось причиной неизменности мессбауэровских спектров образцов второй партии при вакуумной обработке.

Т а б л и ц а 2

Парциальные вклады дублетов в мессбауэровские спектры

Спектр	ДУБЛЕТЫ			
	Д1	Д2	Д3	Д4
М1	8,08	2,49	2,34	169
М2	5,47	3,10	4,81	1,32
М3	4,69	2,93	1,97	4,98
М4	6,55	1,83	1,12	5,21
Стат. ошибка	1,4%	5,0%	3,6%	6,4%

С учетом установленного соответствия между дублетами и положениями атома железа в матрице оказывается возможным проанализировать изменение кислородного окружения железа при вакуумной обработке. Уменьшение вдвое квадрупольного расщепления при переходе от Д1 к Д3 согласуется с тем, что при уходе кислорода из окружения Cu1 вблизи атома меди остаются два симметрично расположенных кислородных атома¹. Дополнительным указанием на это является значительное изменение изомерного сдвига в положительную сторону, указывающее на уменьшение плотности электронов на ядре железа. Слабое изменение химического сдвига при переходе от Д4 к Д2 заставляет предположить, что из окружения Cu2 атомы кислорода не уходят, а лишь перераспределяются в пространстве. В этом случае наблюдаемому увеличению квадрупольного расщепления может соответствовать сдвиг атома кислорода в вершине пирамиды по направлению от ее основания (рис. 2).

Наблюдаемое в первом образце большое влияние вакуумной обработки (30% атомов железа в положении Cu1 меняют свое химическое окружение) говорит о том, что в данном случае от примесных атомов железа атомы кислорода уходят гораздо активнее, чем в среднем из матрицы. Таким образом, "железная" и "медная" компоненты системы могут существенно отличаться друг от друга по дефициту кислорода δ .

Литература

1. Yang Z., Wang L. et al. Phys. Lett., 1987, 26, 58.
2. Tang H., Qiu Z.Q. et al. Phys. Rev. B, 1987, 36, 4018.