

## ОБ АНОМАЛИЯХ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК $YBa_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-y}$

В.М.Черепанов, М.А.Чуев, С.С.Якимов,  
В.Я.Гончаров, С.А.Смирнов

Методом мессбауэровской спектроскопии примесных ядер  $^{57}Fe$  в керамике состава 1–2–3 вблизи перехода в сверхпроводящее состояние обнаружены аномалии вероятности эффекта изомерного сдвига, квадрупольного расщепления, ширины линии и параметра асимметрии в эффекте Гольдманского – Карягина.

Интенсивные исследования различных физических характеристик недавно открытых сверхпроводящих керамик, направленные на выявление связи между электронной и фононной подсистемами, позволили установить целый ряд особенностей в температурной зависимости параметров кристаллической решетки <sup>1</sup>, скорости звука и упругих модулей <sup>2</sup>, аннигиляции позитронов <sup>3</sup> и др. Сообщалось также о наблюдении аномальных значений параметров мессбауэровских спектров керамики 1–2–3 при температурах выше  $T_c$  <sup>4</sup>.

В настоящей статье приводятся результаты анализа мессбауэровских спектров  $^{57}Fe$  в позициях замещения меди в керамике состава  $YBa_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-y}$  ( $y = 0,2 \pm 0,1$ ), измеренных как выше, так и ниже  $T_c \approx 75 K$  ( $\Delta T_c \approx 15 K$ ), в трактовке, отличающейся от использованной в работе <sup>4</sup>. Образцы приготавливались по способу, описанному в <sup>5</sup>, путем трехстадийного отжига при 850, 900, и 930°С, обеспечившего примерно равную заселенность атомами железа неэквивалентных позиций меди (1) и (2) (в обозначениях <sup>6</sup>). Рентгеноструктурный анализ показал однофазную орторомбическую структуру с параметрами  $a = 3,878 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,840 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,69 \text{ \AA}$ .

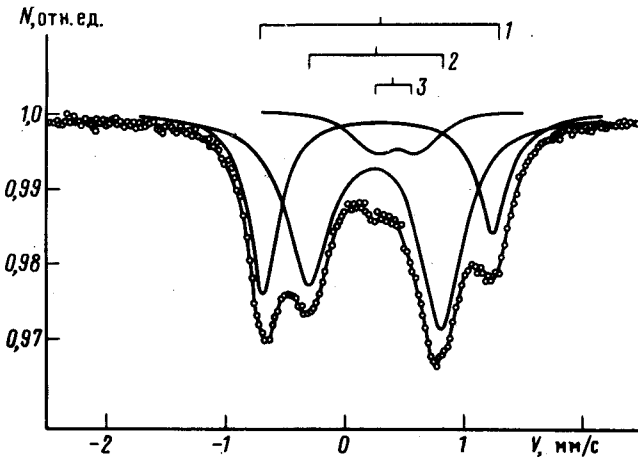


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца  $YBa_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-y}$  измеренный при  $T = 96 K$  с источником  $^{57}Co(Cr)$ . Сплошные линии проведены по методу наименьших квадратов в приближении лоренцевской формы линии

Мессбауэровские спектры представляли собой (рис. 1) суперпозицию трех дублетов разной интенсивности (в <sup>4</sup> третий дублет не учитывался при анализе спектров), параметры которых испытывают небольшие изменения в области температур  $T \sim 200 K$  и  $T \sim T_c$  (рис. 2 и рис. 3). Вне этих областей параметры дублетов в пределах погрешности определения практически неизменны и их средние величины сведены в таблице.

Самый существенный момент в интерпретации наблюдаемых спектров состоит в правильном соотношении парциальных спектров дублетов 1 и 2 с распределением атомов железа по

позициям (1) и (2), которое сильно зависит от условий приготовления образцов <sup>7</sup>. В частности, авторы <sup>4</sup> отнесли спектр дублета 1 с большим квадрупольным расщеплением  $\epsilon_1 \approx 2$  мм/с к позициям Cu (2), полагая электронное состояние иона железа близким к  $Fe^{2+}$ . Однако, из величин изомерного сдвига  $\delta_{1,2}$  обоих дублетов следует, что электронное состояние иона железа близко к  $Fe^{3+}$ . Это позволяет в первом приближении свести оценку градиента электрического поля (ГЭП) в позициях (1) и (2) к вычислению решеточного вклада, обусловленного ионами ближайшего окружения. Наш расчет дает (в согласии с выводами <sup>7</sup>), что величина ГЭП для позиций (1) почти в два раза больше, чем для (2), причем знак ГЭП для обеих позиций положителен, т. е. в дублетах компоненты с  $\pi$ -поляризацией располагаются справа от компонент с  $\sigma$ -поляризацией <sup>8</sup>. Этот вывод важен для интерпретации обнаруженного нами различия в интенсивности компонент в пределах каждого из дублетов 1 и 2, обусловленного проявлением эффекта Гольданского – Карягина <sup>8</sup> и свидетельствующего об анизотропии фактора Лэмба – Мессбауэра  $f$ . По величине отношения интенсивностей компонент дублета  $\alpha = I_\pi / I_\sigma$  можно оценить величину  $\beta \propto (\langle x_\parallel \rangle^2 - \langle x_\perp \rangle^2)$ , характеризующую различие среднеквадратичных смещений атомов в направлениях параллельном и перпендикулярном главной оси тензора ГЭП. Сравнение величин  $\alpha_1 \approx 0,6$  и  $\alpha_2 \approx 1,25$  указывает на то, что анизотропия  $\beta$  заметно больше для позиций (1), окруженных четырьмя ионами кислорода в плоскости (b, c), чем для позиций (2), окруженных пирамидой из пяти ионов кислорода, где амплитуда колебаний атома Fe вдоль оси [c] существенно меньше, чем в плоскости (a, b).

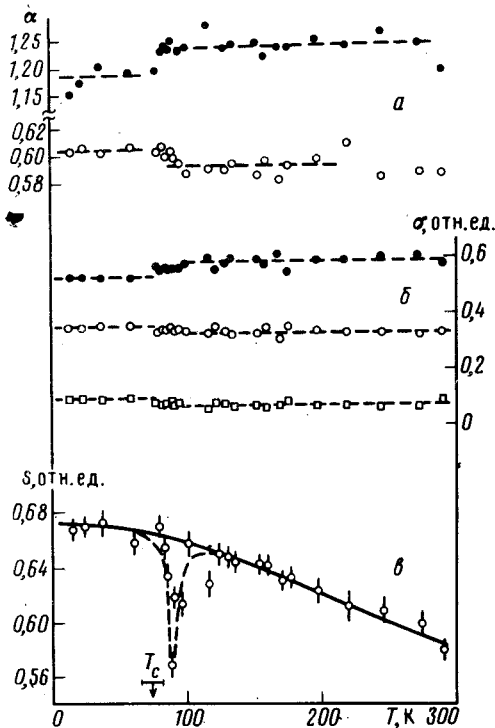


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости параметров мессбауэровских спектров: а – отношение интенсивностей линий  $\alpha = I_\pi / I_\sigma$  в дублетах 1 (светлые кружки) и 2 (темные кружки); б – относительные площади дублетов  $\sigma$ : 1 (светлые кружки), 2 (темные кружки) и 3 (квадраты); в – суммарная площадь спектра S. Сплошная линия – расчет в дебаевской модели с  $\Theta_D = 450$  К

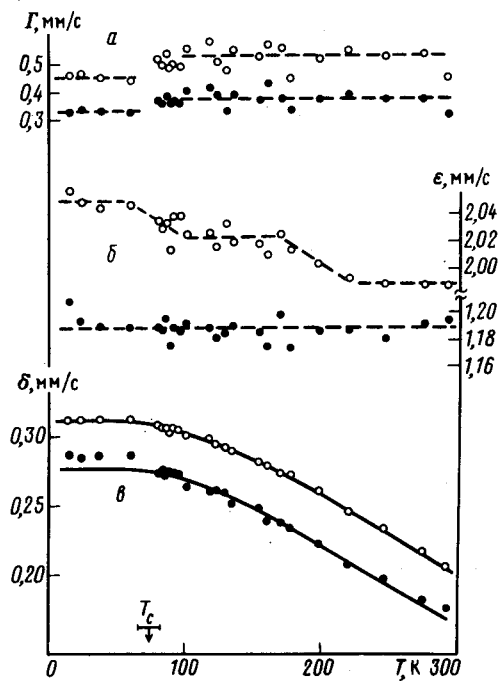


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости параметров частичных спектров дублетов 1 (светлые кружки) и 2 (темные): а – ширина линии  $\Gamma$ ; б – квадрупольное расщепление  $\epsilon$ ; в – изомерный сдвиг  $\delta$ . Сплошные линии – расчет в дебаевской модели с  $\Theta_D = 450$  К

Что касается температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра  $f$  (площади спектра  $S$ ), то несколько выше  $T_c$  она испытывает резкую аномалию (рис. 2 в), начальный участок которой также наблюдался в <sup>4</sup>. Уменьшение  $f$  очевидно связано со смягчением фононного спектра системы и изменением характера колебаний атома Fe, на что указывают также изменения величин  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (рис. 2а) в этой же области температур, а также аномальное изменение параметров решетки <sup>1</sup>, связанное с уменьшением объема элементарной ячейки. Обращает на себя внимание тот факт, что при  $T < T_c$  величины  $f(T)$  почти полностью восстанавливаются до значений, рассчитанных в дебаевском приближении для области  $T_c < T < 200$  К (сплошная линия на рис. 2 в) при  $\Theta_D = 450$  К. Небольшое отклонение при  $T < T_c$  от рассчитанного для  $\Theta_D = 450$  К испытывает также величину  $\delta_2(T)$  (сплошные линии на рис. 3 в).

Средние значения параметров мессбауэровских спектров по температурным интервалам

Параметр	$T < T_c$	$T_c < T < 200$ К	$200 \text{ К} < T < 300$ К
$e$ (1), мм/с	2,05 (1)	2,02 (1)	1,99 (1)
$e$ (2), мм/с	1,19 (1)	1,19 (1)	1,19 (1)
$\Gamma$ (1), мм/с	0,33 (1)	0,37 (1)	0,38 (1)
$\Gamma$ (2), мм/с	0,45 (1)	0,52 (1)	0,52 (1)
$a$ (1)	0,604 (2)	0,592 (5)	0,585 (2)
$\alpha$ (2)	1,18 (2)	1,24 (2)	1,23 (2)
$\delta$ (1) — $\delta$ (2) мм/с	0,027 (1)	0,036 (2)	0,036 (1)
$\sigma$ (1)	0,36 (1)	0,34 (1)	0,33 (1)
$\sigma$ (2)	0,54 (1)	0,58 (2)	0,60 (1)
$\Theta_D$ , К	430 (20)	450 (10)	470 (30)

На основании имеющихся данных пока трудно дать единую трактовку наблюдаемых аномалий. Ситуация осложняется еще и тем обстоятельством, что при повторных измерениях в области температур сверхпроводящего перехода (один цикл измерений занимает около месяца) почти все температурные зависимости параметров спектров претерпевали небольшие изменения. Этот факт, а также аналогичные эффекты, отмеченные в работах <sup>1, 2, 9</sup>, могут быть связаны с низкотемпературными процессами упорядочения кислородных вакансий. Более подробный анализ данных вместе с результатами измерений на примесных ядрах <sup>119</sup>Sn в керамике того же состава будет дан в следующей статье.

Авторы признательны Ю.Кагану за обсуждение результатов, а также И.К.Кобрину и А.В.Инюшкину за рентгеновский и электрофизический анализ образцов.

#### Литература

1. Головашкин А.И., Иваненко О.М., Лейтус Г.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 325.
2. Анщукоева Н.В., Воробьев Г.П., Головашкин А.И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 373.
3. Teng M.-K. et al. Phys. Lett., 1987, 124 A, 363.
4. Цурин В.А., Филиппова Н.М., Соркин А.М. и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, 364.
5. Буш А.А. и др. Тезисы докл. раб. Совещ. по пробл ВТСП, Свердловск, 1987, ч. 1, с. 18.
6. Carponi J.J. et al. Europhys. Lett., 1987, 3, 1301.
7. Tang H. et al. Phys. Rev., 1987, 36B, 4018.
8. Гольданский В.И., Макаров Е.Ф. В кн.: Химические применения мессбауэровской спектроскопии. М.: Мир, 1970, с. 88.
9. Bhargava R.N. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, 59, 1468.