

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТОПА ^{57}Fe ДЛЯ НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В СТРУКТУРЕ СВЕРХПРОВОДНИКА $\text{Y}_1\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$

*А.М.Балагуров, И.С.Любутин,
Г.М.Миронова, Хван Чан Ген, А.Я.Шапиро*

Проведен структурный нейtronографический анализ системы $\text{Y}_1\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ($0,0 \leq x \leq 0,27$), содержащей железо, обогащенное до 95,7% изотопом ^{57}Fe . Установлено, что до $x_0 = 0,10$ атомы железа располагаются исключительно в узлах Cu1. С дальнейшим ростом концентрации $x = x_0 + \Delta x$ "избыточное" количество железа Δx равновероятно распределяется по позициям Cu1 и Cu2. Введение железа приводит к захвату дополнительного кислорода в количестве 0,5 атомов О на один катион Fe.

Система $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ привлекает особый интерес исследователей, так как в ней было обнаружено магнитное упорядочение атомов железа в сверхпроводящей области¹⁻³. Однако, вопрос о локализации атомов Fe в структуре этого сверхпроводника остается неоднозначным и остро дискутируется⁴. Противоречивы не только данные по мессбаузеровской спектроскопии⁴, но и данные, полученные с помощью нейтронной дифракции⁵⁻⁷.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки и температура сверхпроводящего перехода T_c (на уровне 50 % R_H) для $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$. Среднеквадратичные отклонения для параметров a/b и c составляют $\pm 0,003 \text{ \AA}$ и $\pm 0,005 \text{ \AA}$, соответственно

x	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_c, \text{ K}$
0,00	3,819	3,891	11,674	91
0,05	3,864		11,682	69
0,10	3,867		11,675	42,7
0,15	3,872		11,616	9
0,20	3,874		11,637	
0,233	3,872		11,646	
0,266	3,873		11,640	

В настоящей работе выполнены нейtronографические исследования образцов $\text{Y}_1\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$, $x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,23, 0,27$ содержащих железо, обогащенное до 95,7% изотопом ^{57}Fe . Для естественной смеси изотопов когерентная длина расстояния нейтронов b_{coh} меди ($b_{\text{Cu}} = 0,772 \cdot 10^{-12} \text{ см}$) лишь на 20% отличается от b_{coh} железа ($b_{\text{Fe}} = 0,954 \cdot 10^{-12} \text{ см}$), тогда как при использовании изотопа ^{57}Fe ($b_{\text{Fe-57}} = 0,230 \cdot 10^{-12} \text{ см}$) эффект изменения структурных факторов значительно возрастает и точность анализа дифракционных данных резко увеличивается.

Синтез образцов проводился по известной керамической технологии с отжигом и медленным охлаждением в кислороде. Для контроля состава и однофазности образцов применены электронно-зондовый рентгеновский микроанализ (спектрометр *CAMEBAX*) и рентгенофазовый анализ. Согласно рентгеновским данным все образцы, содержащие железо, имели тетрагональную структуру. Параметры элементарной ячейки даны в табл. 1. Электросопротивление образцов измерялось четырехзондовым и бесконтактным методами в диапазоне $4,2 \leq T \leq 300 \text{ K}$. В интервале концентраций железа $0,0 \leq x \leq 0,15$ обнаружены переходы в сверхпроводящее состояние при температурах T_c , указанные в табл. 1. Для $x \geq 0,2$ наблюдается полупроводниковый характер проводимости.

Нейтронографические исследования выполнены на дифрактометре по времени пролета ДН-2 в ЛИФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2. Обработка данных велась по методу Риттвельда. Интервал межплоскостных расстояний, в котором обрабатывались спектры, составлял $1,3 \leq d \leq 4,0 \text{ \AA}$ и содержал 40 дифракционных пиков (пр.гр. $P4/mmm$). Пример измеренного и вычисленного спектров приведен на рис. 1.

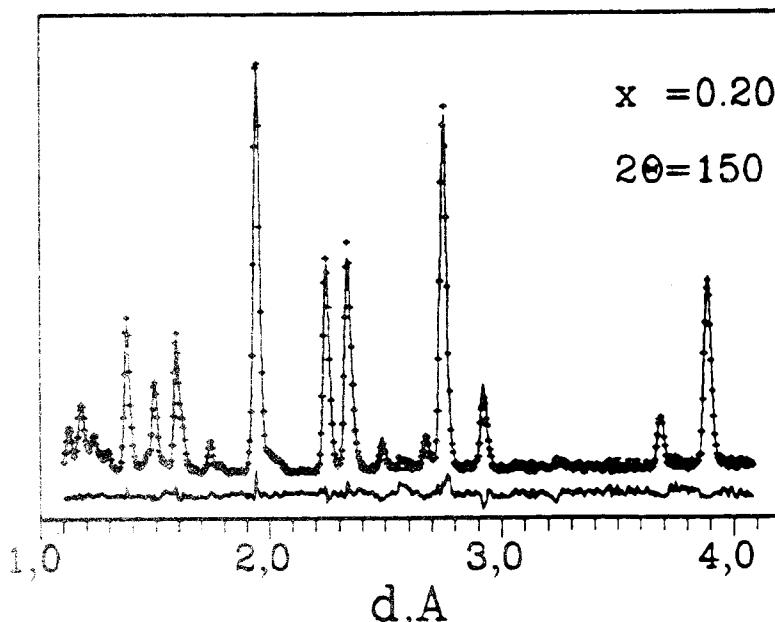


Рис. 1. Дифракционный спектр соединения $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{7.25}$ измеренный при $2\theta = 150^\circ$. Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль и разностная кривая

В ходе анализа, кроме экспериментальных параметров (нормировочный множитель, ширина пиков и др.) и параметров элементарной ячейки, варьировались z -координаты атомов Ba, Cu2, O1 и O2 и факторы заселенности позиций Cu1, Cu2 и O4 (номенклатура атомов по 6 соответствует пр.гр. Pmm). Температурные факторы брались из 5 и фиксировались. На содержание и координаты атомов меди и железа накладывались связи: $n(\text{Cu}1) + n(\text{Fe}1) = 1$, $n(\text{Cu}2) + n(\text{Fe}2) = 2$, $z(\text{Cu}2) = z(\text{Fe}2)$.

Полученные структурные данные сведены в таблицу 2. Из них следует, что даже при высоких концентрациях железа структура соединения $\text{Y}_1\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ остается практически неизменной. Максимальные сдвиги атомов не превышают $\pm 0,03 \text{ \AA}$, что находится в пределах возможных систематических погрешностей. Сумма концентраций железа в обеих позициях Cu1 и Cu2 хорошо следит прямой $f(x) = 3x$ по крайней мере до $x = 0,2$, и этим подтверждается предположение о том, что именно медь замещается на железо.

На рис. 2а показано поведение средней когерентной длины рассеяния b в позиции Cu1. В общем случае $b_1 = b_{\text{Cu}} + 3p_1(b_{\text{Fe}} - b_{\text{Cu}})x$, где p_1 — вероятность, с которой медь замещается на железо в узле Cu1. При равновероятном распределении железа по узлам Cu1 и Cu2 $p_1 = 1/3$, а при размещении железа только в Cu1 узлах $p_1 = 1$. Пунктирные прямые на рис. 2а соответствуют этим двум случаям (наклон прямых отрицателен, так как $b_{\text{Fe}} < b_{\text{Cu}}$). Экспериментальные точки вплоть до $x = 0,1$ соответствуют $p_1 = 1$, а с дальнейшим ростом x — приближаются к прямой с $p_1 = 1/3$.

Таблица 2

Структурные результаты по $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+y}$. Стандартные отклонения приведенных величин: 0,001 – для z -координат, 0,02 – для z , 0,015 – 0,025 – для $n(\text{Fe}1)$ и $n(\text{Fe}2)$. В последней колонке R -фактор профильного анализа.

x	$z(\text{Ba})$	$z(\text{Cu}2)$	$z(02)$	$z(03)$	y	$n(\text{Fe}1)$	$n(\text{Fe}2)$	R
0,00	0,184	0,356	0,161	0,380	0,95	– 0,03	0,03	0,037
0,05	0,187	0,357	0,159	0,379	1,01	0,15	0,00	0,037
0,10	0,186	0,357	0,160	0,380	1,07	0,26	0,00	0,039
0,15	0,182	0,357	0,162	0,380	1,18	0,32	0,12	0,042
0,20	0,184	0,356	0,160	0,379	1,25	0,40	0,14	0,038
0,23	0,179	0,355	0,164	0,380	1,21	0,42	0,15	0,047
0,27	0,179	0,352	0,164	0,379	1,29	0,43	0,23	0,058

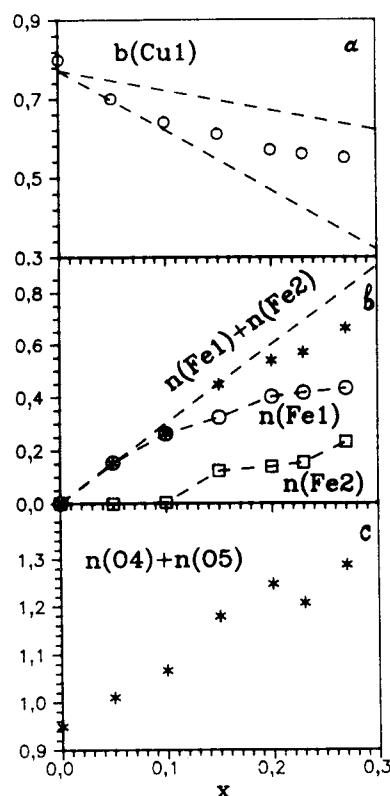


Рис. 2. Зависимость структурных параметров от концентрации x атомов железа в системе $\text{Y}_1\text{Ba}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при комнатной температуре: a – средняя длина когерентного рассеяния нейтронов для узла Cu1 (точки). Пунктирные прямые – расчет для $p_1 = 1/3$ (вверху) и для $p_1 = 1$ (внизу); b – содержание железа в узлах Cu1 (кружки) и Cu2 (квадраты). Показаны также суммарное содержание железа (звездочки) и прямая $f(x) = 3x$ (пунктир); c – содержание кислорода в цепочках Cu1–O

На рис. 2в приведены экспериментальные точки для содержания железа в позициях Cu1 и Cu2 и суммарного содержания Fe в обеих позициях в зависимости от его концентрации в образце. Вплоть до $x = 0,10$ содержание железа в узлах Cu2 – $n(\text{Fe}2)$ – в пределах точности эксперимента равно нулю, а $n(\text{Fe}1)$ растет как $3x$. В интервале $0,1 \leq x \leq 0,2$, наклоны этих зависимостей близки соответственно к $2x$ и $1x$, т.е. в этом интервале происходит примерно равновероятное заполнение обеих позиций. При $x \geq 0,23$ точность полученных результатов ухудшается из-за появления в нейтронограммах дополнительных пиков, природа которых, как показывают мессбауэровские исследования, носит магнитный характер.

Таким образом, из эксперимента следует, что в системе $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ при концентрациях вплоть до $x_0 = 0,1$ атомы железа располагаются исключительно в позициях Cu1. С дальнейшим ростом концентрации $x = x_0 + \Delta x$ "избыточное" количество железа Δx начинает примерно равномерно распределяться по обеим позициям Cu1 и Cu2. Например, для $x = 0,20$ катионное распределение может быть записано в виде: $Y_1Ba_2(Cu_{0,6}Fe_{0,4})[Cu_{1,8}Fe_{0,2}]O_{7,25}$, где круглые и квадратные скобки относятся соответственно к позициям Cu1 и Cu2.

На рис. 2с представлена экспериментальная зависимость содержания кислорода в образцах от концентрации железа. Из этой зависимости четко прослеживается тенденция захвата дополнительного кислорода атомами Fe. Для всех железосодержащих образцов количество O превышает 7 на формульную единицу (см. табл. 2). Рассчитанный из этих данных прирост кислорода составляет 0,4–0,5 атомов кислорода на один катион железа.

Отметим, что похожие структурные данные недавно получены для системы с кобальтом $Y_1Ba_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_y$ ⁸. Высокое качество нейтронограмм (дифрактометр высокого разрешения D2B в ILL – Гренобль) позволило получить в работе⁸ информацию как о небольших систематических изменениях координат, так и о тепловых параметрах атомов. Изменение теплового фактора для узлов Cu1, в которых преимущественно располагается Co, не превышает $0,06 \text{ \AA}^2$ при $x \leq 0,10$ и только при $x = 0,22$ он увеличивается на $0,4 \text{ \AA}^2$. Сравнение наших результатов с данными⁸ показывает, что структурные характеристики железо-замещенной и кобальт-замещенной систем 1–2–3 практически совпадают вплоть до $x = 0,20$.

Авторы приносят благодарность И.П.Зиброву, Е.М.Смирновской, В.Г.Терзиеву и А.Н.Ходану за помощь в характеризации образцов.

Литература

1. Pankhurst Q.A. et al. Phys. Lett. A, 1988, 127, 231.
2. Любутин И.С. и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 196.
3. Tamaki T. et al. Sol. State Comm., 1988, 65, 43.
4. International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME-89), Budapest, Hungary, September 1989, Book of Abstracts, 1, p. 6.1. –6.66.
5. Roth G. et al. Z. Phys. B, 1988, 71, 43.
6. Bordet P. et al. Sol. State Comm., 1988, 66, 435.
7. Глазков В.П. и др. Сверхпроводимость, 1988, 1, № 3, 5.
8. Sonntag R. et al. Physica C, 1989, 159, 141.

Объединенный институт ядерных исследований
Институт кристаллографии Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27 сентября 1989 г.