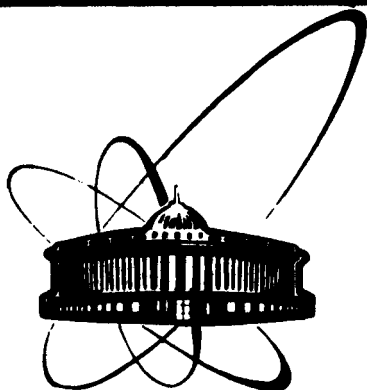


89-147



Е
f

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Б 20

P14-89-147

А.М.Балагуров, Г.М.Миронова, А.Паячковска*,
Я.Пехота*, Х.Шимчак*

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СВЕРХПРОВОДНИКА $YBa_2Cu_3O_7$
С ЧАСТИЧНЫМ ЗАМЕЩЕНИЕМ
Cu НА Fe

Направлено в журнал "Physica C"

* Институт физики Польской академии наук,
Варшава

1989

Уже хорошо известно, что замещение меди в высокотемпературных сверхпроводниках типа I-2-3 на 3d-элементы, а также Al, Ga и Ag, существенно влияет на сверхпроводящие свойства этих соединений. Поэтому исследование эффектов замещения может дать важную информацию об относительной роли тех или иных элементов структуры при формировании сверхпроводимости. В ромбической элементарной ячейке $YBa_2Cu_3O_7$ с пространственной симметрией $R\bar{3}m$ атомы меди занимают два кристаллографических положения (1a) и (2a) с координатами (0,0,0) и (0,0,z) соответственно. Медь в (1a) позиции входит в одномерные цепочки $Cu-O$, идущие вдоль оси z ячейки, а медь в (2a) позиции - в двумерные плоскости CuO_2 , являющиеся частью усеченных октаэдров. Согласно сложившейся терминологии, эти два неэквивалентных атома меди называются $Cu\ 1$ и $Cu\ 2$.

В исследованиях замещения меди на другие элементы необходима является информация о вероятностях, с которыми атомы примеси появляются в цепочках и плоскостях, и которые могут различаться (в зависимости от валентности и ионного радиуса атома) весьма существенно. Анализ многочисленных экспериментов по определению этих вероятностей (см., напр., /1/) показывает, что если замещение меди происходит в основном в позиции $Cu\ 1$ (цепочки), то уже при сравнительно малых концентрациях примеси (3-5%) структура из ромбической становится тетрагональной, но деградация сверхпроводящих свойств при этом незначительна. Наоборот, при замещении меди в позиции $Cu\ 2$ (плоскости) T_c быстро уменьшается, тогда как симметрия структуры остаётся ромбической. Именно на этом основании был сделан вывод о преимущественной роли плоскостей CuO_2 в формировании сверхпроводящих свойств $YBa_2Cu_3O_7$.

К сожалению, надёжность определения вероятности попадания атома примеси в ту или иную позицию не очень высока. Например, в /1/ утверждается, что Zn замещает медь только в плоскостях, а в /2/ говорится, что Zn попадает и в цепочки и в плоскости, причём в отношении 4:1. Аналогичная ситуация возникла при исследовании структуры $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7.3}$. В работах, выполненных с помощью эффекта Мёсбауэра /3,4/, сообщается о примерно равновероятном попадании железа в обе $Cu\ 1$ и $Cu\ 2$ позиции. Об этом же говорится в /5/ (совместный рентгеновский и нейтронный анализ), но с преимущественным заполнением позиции $Cu\ 1$. В нейтронографических работах /6,7/ железо найдено только в $Cu\ 1$, а в /8/ только в $Cu\ 2$ позициях. Одновременно сообщается /5,6,9/, что наблюдается зависимость распределения железа от условий приготовления образца, а также от концентрации.

В нашей предыдущей работе /10/ по изучению распределения атомов

железа в структуре $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_{7.5}$, выполненной с помощью дифракции нейтронов на образцах с $x = 0,06$ и $0,10$, показано, что попадание Fe в позиции Cu I и Cu 2 было примерно равновероятным. Кроме того, обращалось внимание на существование некоторого числа вакансий в позиции Cu I, определение которого из дифракционных данных, вообще говоря, зависит от гипотезы относительно истинной пространственной симметрии структуры. Как было показано в [5, II], при замещении Cu на Fe возникают кластеры, пространственная симметрия которых остаётся ромбической, а эффект тетрагональности возникает из-за выравнивания параметров a и b элементарной ячейки и макроскопического усреднения кластеров по объёму образца. В этом случае интерпретация результатов в значительной степени зависит от степени когерентности излучения, рассеянного на отдельных кластерах.

Существует ещё одно осложняющее обстоятельство, проявляющееся при интерпретации дифракционных экспериментов на образцах с замещёнными атомами. Анализ результатов строится на определении эквивалентной когерентной длины рассеяния или фактора заполнения позиции, отнормированного на длину рассеяния основного атома. Например, в случае замещения Cu на Fe экспериментальная величина фактора заполнения будет изменяться в зависимости от концентрации железа как

$$\eta_k = k \cdot [1 + (v_{Fe}/v_{Cu} - 1) \cdot x_k]$$

где k – кратность позиции, $v_{Fe} = 0,954 \cdot 10^{-12}$ см, $v_{Cu} = 0,772 \cdot 10^{-12}$ см (если используются естественные смеси изотопов меди и железа). Для позиции Cu I ($k=1$) и Cu 2 ($k=2$) это уравнение записывается в виде:

$$\eta_1 = 1 + 0.236 \cdot x_1, \quad \eta_2 = 2 + 0.472 \cdot x_2 \quad (I)$$

соответственно, где x_1 и x_2 – искомые вероятности появления атомов Fe в данной позиции.

Как видно, эффект замещения Cu на Fe невелик, даже при $x = 0,1$ он составляет всего 2,5 %, что находится на границе чувствительности метода. Кроме того, существует сильная корреляция факторов заполнения с другими структурными характеристиками кристалла, особенно с тепловыми параметрами. Поэтому при одновременном уточнении этих величин, например, по методу Ритвельда, достоверность их определения оказывается довольно низкой. Более того, т.к. на величине теплового фактора отражаются локальные искажения структуры, возникающие при замещении, то и в величину фактора заполнения обязательно вносится систематическая ошибка.

В настоящей работе с целью увеличения достоверности определения вероятностей попадания атомов Fe в позиции Cu I и Cu 2 структуры $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)O_{7.5}$ мы использовали следующие возможности. Во-первых, в отличие от большинства исследований, проведен анализ серии

образцов с разным содержанием Fe, а именно: при $x = 0,005, 0,04, 0,06, 0,08$ и $0,12$. Во-вторых, при обработке дифракционных спектров уточнялись только величины $n(Cu1)$, $n(Cu2)$ и $n(O4)$, т.е. факторы заполнения позиций Cu1, Cu2 и O4 - кислорода с координатами $(0,0,5,0)$, входящего в цепочки Cu-O. Остальные параметры структуры - z-координаты атомов Ba, Cu2, O1, O2 и O3 и тепловые параметры всех атомов - фиксировались. Это возможно вследствие того, что во всех без исключения структурных работах по соединениям $YBa_2Cu_3O_7$ с замещением меди на Fe ^{/5,6,7,12/}, Zn ^{/1,2/}, Ni и Co ^{/2/}, приведенные значения z-координат атомов Ba, Cu2, O1, O2 и O3 с точностью до $\Delta z = (0,001 \div 0,002)$ равны этим величинам в исходной структуре. Разброс в тепловых параметрах, наоборот, очень велик, что ещё раз подтверждает ненадёжность их определения. Фиксация параметров структуры позволяет, не акцентируя внимания на абсолютной величине факторов заполнения, следить за их относительным в зависимости от x изменением, что резко увеличивает надёжность. Ещё одним следствием фиксации параметров структуры является возможность использовать для определения факторов заполнения лишь небольшое число дифракционных пиков, лежащих в области $d > 1,5 \text{ \AA}$. При анализе этой области межплоскостных расстояний даже сравнительно большие изменения тепловых параметров слабо сказываются на изменении абсолютной величины факторов заполнения.

Образцы готовились по стандартной технологии, подробно описанной в ^{/10/}. Их характеристики приведены в таблице. Измерения дифракционных спектров выполнены на нейтронном дифрактометре по времени пролёта ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 ^{/13/}. Обработка велась по методу Ритвелда, особенности применения которого для ДН-2 приведены в ^{/14/}. Характерный дифракционный спектр показан на рис. 1. Кроме факторов заполнения позиций Cu1, Cu2 и O4, варьировались экспериментальные параметры (нормировочный множитель, ширина пиков и др.) и параметры элементарной ячейки. Уже при $x > 0,04$ решетка кристалла становится тетрагональной, поэтому обработка спектров от образцов с $x > 0,04$ велась в предположении группы $P4/mmm$.

В ходе обработки были использованы наборы структурных параметров атомов и тепловых факторов из нескольких работ ^{/5,15,16,17/}, выполненных как на порошках, так и на монокристаллах, и было подтверждено слабое влияние вариаций координат атомов на факторы заполнения. Вариация тепловых параметров в пределах 20 % изменяет факторы заполнения $n(Cu1)$ и $n(Cu2)$ не более, чем на 1 %, во всяком случае оставляя относительный ход зависимости n от x неизменным. Результаты, приведенные ниже, соответствуют набору параметров из ^{/5/}.

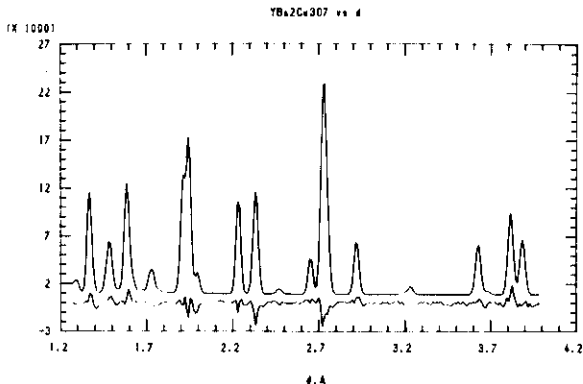


Рис. 1. Дифракционный спектр от $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0,005$. Показаны расчётный профиль и разностная кривая (эксперимент - расчёт).

На рис. 2 приведены зависимости параметров решетки a , b и c от концентрации Fe, в том числе точки, полученные в нашей предыдущей работе. В литературе встречаются разные варианты зависимостей a , b и c от x . В [5,7] решетка объявляется тетрагональной уже при $x = 0,03 \pm 0,05$, тогда как в [18,19] приведены данные, из которых следует, что вплоть до $x = 0,15$ сохраняется небольшая, но заметная разница между a и b . Реально предположение о ромбической ($a \neq b$) или

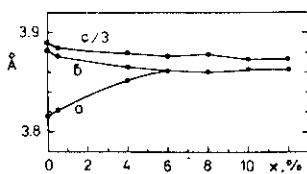


Рис. 2. Зависимость параметров решетки от концентрации железа.

тетрагональной ($a = b$) симметрии решетки лишь незначительно сказывается на результатах анализа структуры при $x > 0,04$. Гораздо более существенно, какая предполагается пространственная симметрия - $R\bar{3}m$ или $R4/m\bar{3}m$. Как отмечалось выше, в принципе возможны оба варианта, а предпочтительность одного из них может следовать только из данных независимых экспериментов.

На рис. 3 показаны экспериментальные точки для факторов заполнения $n(\text{O}4)$, $n(\text{Cu}1)$ и $n(\text{Cu}2)$ в зависимости от x . Величина $n(\text{O}4)$ при $x > 0,04$ соответствует суммарному количеству кислорода в цепочках Cu-O, идущих вдоль осей a и b решетки. Прямые, показанные на рис. 3 b и $3c$, проведены по методу наименьших квадратов. Пунктирные прямые проведены согласно уравнениям (1) в предположении, что

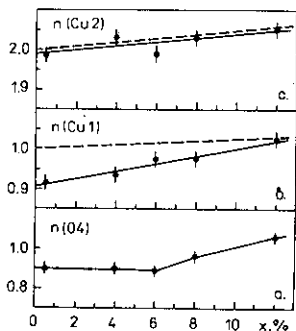


Рис. 3. Зависимость факторов заполнения $n(O4)$, $n(Cu1)$ и $n(Cu2)$ от концентрации железа. Для $n(Cu1)$ и $n(Cu2)$ сплошная линия - расчёт по МНК, пунктирная линия - расчёт по формулам (1).

$n_0(Cu1) = 0,906$ существенно отличается от 1, и это свидетельствует о дефиците меди в этой позиции, т.е. о существовании 9% вакансий. Такое же количество вакансий обнаружено в ²⁰ при нейтронографическом исследовании монокристалла $YBa_2Cu_3O_7$, а в ¹⁷ рентгеновский структурный анализ показал наличие 14% вакансий в позиции $Cu1$. Величина $n_0(Cu1)$ получена при значении теплового параметра $B(Cu1) = 0,77 \text{ \AA}^2 / 5$. Расчёты, проведенные с другими значениями B в пределах $\pm 0,5 \text{ \AA}^2$, показали, что n_0 меняется при этом не больше, чем на $\pm 3\%$, т.е. заключение о наличии вакансий является вполне достоверным. Коэффициент при x в уравнении для $n(Cu1)$ в 4 раза превышает величину 0,236, которая была бы, если бы железо замещало медь равновероятно в $Cu1$ и $Cu2$. Даже если бы всё железо из смеси замещало медь только в $Cu1$, коэффициент при x не должен превышать величины $0,236 \cdot 3 = 0,708$. Столь резкую зависимость $n(Cu1)$ от x нельзя также объяснить изменениями теплового фактора с ростом x . Корреляция между n и B такова, что повышение значения B приводит к повышению n . При замещении меди на железо, из-за возникновения локальных искажений структуры, B с ростом x должно увеличиваться, поэтому использованное нами значение $B = 0,77 \text{ \AA}^2$ скорее является заниженным.

На наш взгляд, наиболее реальным объяснением столь быстрого увеличения $n(Cu1)$ с ростом x является предположение о том, что при внедрении железа идёт процесс исчезновения вакансий, т.е. в первую очередь Fe попадает в места имевшихся вакансий и только потом начинает замещать медь в этой позиции. В этом случае коэффициент при

$x_1 = x_2$. Для экспериментальных зависимостей получено:

$$\begin{aligned} (Cu1) &= 0,906(I0) + 0,95(I4) \cdot x, \\ (Cu2) &= I,987(I5) + 0,50(2I) \cdot x, \end{aligned} \quad (2)$$

в скобках приведены среднеквадратичные ошибки параметров. Сравнение (1) и (2) показывает следующее. Для $n(Cu2)$ как значение при $x = 0$, так и наклон прямой в пределах ошибок совпадают с предполагаемыми значениями. Это означает, что $Cu2$ -позиция занимает медь полностью, а вероятность появления в ней железа соответствует его содержанию в исходной смеси.

Для позиции $Cu1$ ситуация совершенно иная. Значение n при $x = 0$

x должен равняться величине $(\nu_{Fe}/\nu_{Cu} - P)$, где P - вероятность замещения атома меди. Если $P = 0$, т.е. железо замещает только вакансии, коэффициент при x будет 1,236. Для объяснения наблюдаемой величины 0,95 следует предположить, что $P \approx 0,3$. Возможно, что есть связь между этим процессом и увеличением содержания кислорода на цепочках $Cu-O$. Нет сомнения также в том, что конкретное количество вакансий меди зависит от особенностей приготовления образца.

В ^{18/} отмечена возможность замещения железом не только меди, но и бария. Для проверки мы провели одновременное уточнение величин $n(CuI)$, $n(Cu2)$, $n(O4)$ и $n(Ba)$. Добавление $n(Ba)$ в качестве свободного параметра практически не отразилось на факторах заполнения меди и кислорода, они изменились существенно меньше, чем стандартные отклонения точек. Полученная для $n(Ba)$ зависимость от x представлена на рис. 4. Когерентная длина рассеяния бария $\nu_{Ba} = 0,525 \cdot 10^{-12}$ см меньше, чем ν_{Fe} . Если бы количество Fe в позиции Ba росло в соответствии с его содержанием в исходной смеси, то должна была бы наблюдаться зависимость $n(Ba) = 2 + 1,634 \cdot x$. Однако экспериментальная зависимость описывается прямой $n(Ba) = 1,985(22) + 0,50(30) \cdot x$, т.е. наклон прямой по крайней мере в три раза меньше ожидаемого, и в пределах двух стандартных отклонений не отличается от нуля. Поэтому, вслед за ^{18/}, можно только говорить о том, что есть некоторая вероятность замещения Ba на Fe .

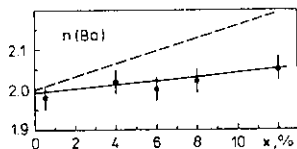


Рис. 4. Зависимость фактора заполнения $n(Ba)$ от концентрации железа. Сплошная линия - расчёт по МНК; пунктирная линия - расчёт в предположении, что концентрация Fe в этой позиции равна его концентрации в образце.

В заключение сформулируем основные выводы. Для соединения $YBa_2Cu_3O_7$ ещё раз проведен нейтронографический анализ распределения примесных атомов железа в диапазоне концентраций $0 \div 12$ %. Мы не можем подтвердить выводы работ ^{16,7/} или ^{18/}, в которых говорится о размещении железа только в позиции CuI или только в позиции $Cu2$. Наиболее вероятная интерпретация наших результатов состоит в том, что железо с примерно равной вероятностью распределяется по обеим позициям, но в позиции CuI существует значительное число вакансий, которое уменьшается с увеличением концентрации железа. Таким образом, наблюдается совместный эффект заполнения вакансий атомами железа и замещения Cu на Fe . Возможно, что именно отсутствие учёта

Таблица

Характеристики образцов $Y_2Ba(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$

образец	x	T, К	m, г	a, Å	b, Å	c, Å
Y51	0,005	92,0	4,0	3,822	3,875	11,651
Y63	0,04	69,5	2,5	3,852	3,866	11,648
Y64	0,06	59,0	2,7	3,858	3,858	11,629
Y69	0,08	58,0	3,1	3,856	3,856	11,638
Y66	0,12	34,0	2,9	3,860	3,860	11,622

вакансий в позиции $Cu I$ и их исчезновения с ростом концентрации железа приводило к неверной оценке вероятностей распределения железа. Пока неясно, какие конкретные особенности приготовления образцов приводят к возникновению вакансий меди и насколько их количество и распределение по объёму образца коррелирует с вакансиями кислорода. Однако нет сомнений, что это вполне реальный эффект и его обязательно нужно учитывать при интерпретации экспериментальных данных. Для дальнейшего продвижения в решении этой проблемы желательно провести аналогичную серию нейтронографических измерений на образцах, обогащённых изотопами меди и железа с сильно различающимися когерентными длинами рассеяния, что позволит существенно увеличить измеряемые эффекты.

Авторы благодарны В.Л.Аксёнову, Ю.М.Останевичу и В.А.Трунову за полезные обсуждения результатов работы.

Литература

1. G.Xiao et al. Nature, 1988, 332, p.238
2. T.Kajitani et al. Jap.J.Appl.Phys., 1988, 27, p.L354
3. K.Moorjani et al. J.Appl.Phys., 1988, 63, p.4161

4. T.Tamaki et al. Sol.St.Comm., 1988, 65, p.43
5. G.Roth et al. Z.Phys.B., 1988, 71, p.43
6. P.Bordet et al. Sol.St.Comm., 1988,66,р.435
7. В.И.Глизов и др. Сверхпроводимость, т.3, с.5,
Москва, 1988
8. B.D.Dunlap et al. Physica C, 1988, 153-155, p.1100
9. А.И.Чумаков и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 46, с.324
10. А.М.Балагуров, G.M.Mironova et al. Physica C, 1989,
v.158, p.35
11. Z.Hiroi et al. Jap.J.Appl.Phys. 1988, 27, 1580
12. X.Z.Zhou et al. Phys.Rev.B,1987,36,р.7230
13. I.M.Frank, P.Pacher. Physica,1983,120B,р.37
14. А.М.Балагуров и др. ОИЯИ, Р14-87-744, Дубна, 1987
15. J.Y.Henry et al. Sol.St.Comm.,1987,64,р.1037
16. H.You et al. Sol.St.Comm.,1987,64,р.739
17. В.Н.Тонников и др. Письма в ЖЭТФ, 1987, 46, с.457
18. T.J.Kistenmacher et al. Phys.Rev.B,1987,36,р.8877
19. B.R.Zhao et al. Phys.Rev.B, 1988,38,р.2486
20. G.Roth et al. Physica C,1988,152,р.329

Рукопись поступила в издательский отдел
6 марта 1989 года.