

Особенности локальной структуры мелкокристаллических ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}^{57}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$

А.А. Вишнев, Е.Ф. Макаров, Л.Г. Мамсурова,
Ю.В. Пермяков*, К.С. Пигальский

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, г. Москва, 119991, Россия

**Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, п/о Менделеево, Московская обл., 141570, Россия
E-mail: mamsurova@chph.ras.ru*

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2003 г.

Методом гамма-резонансной (мессбауэровской) спектроскопии при температурах 293, 91 и 78 К проведены исследования поликристаллических высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}^{57}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$ ($y \approx 6,92$, $T_c = 91-91,5$ К) с микронными и субмикронными размерами кристаллитов. Обнаружена корреляция между изменениями интенсивностей компонент мессбауэровских спектров и средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$. Показано, что причиной наблюдающихся изменений в спектрах является эффект межплоскостного перераспределения кислорода, сопровождающийся увеличением кислородного содержания δ в плоскостях (CuO_δ) и уменьшением структурного параметра c . При этом данный эффект тем больше, чем меньше средние размеры $\langle D \rangle$. Сделан вывод, что главной особенностью реальной структуры мелкокристаллических ВТСП по сравнению с объемными равновесными образцами $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, лежащей в основе наблюдаемых изменений в анионной подсистеме, является существование частичного взаимозамещения катионов Y^{3+} и Ba^{2+} . Последнее может быть обусловлено неравновесными условиями синтеза, которые с необходимостью используются в процессе получения ВТСП микронных и субмикронных размеров.

Методом гама-резонансної (мессбаурівської) спектроскопії при температурах 293, 91 та 78 К проведено дослідження полікристалічних високотемпературних надпровідників (ВТНП) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}^{57}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$ ($y \approx 6,92$, $T_c = 91-91,5$ К) з мікронними та субмікронними розмірами кристалітів. Виявлено кореляцію між змінами інтенсивностей компонент мессбаурівських спектрів та середніми розмірами кристалітів $\langle D \rangle$. Показано, що причиною змін, які спостерігаються у спектрах, є ефект міжплощинного перерозподілу кисню, що супроводжується збільшенням структурного параметра c . При цьому даний ефект тим більше, чим менше середні розміри $\langle D \rangle$. Зроблено висновок, що головною особливістю реальної структури дрібнокристалічних ВТНП в порівнянні з об'ємними рівноважними зразками $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, яка лежить в основі змін, що спостерігаються в аніонній підсистемі, є існування часткового взаємозаміщення катіонів Y^{3+} та Ba^{2+} . Останнє може бути обумовлено нерівноважними умовами синтеза, які з необхідністю використовуються у процесі одержання ВТНП мікронних та субмікронних розмірів.

PACS: 61.18.Fs, 74.72.Bk

Введение

Ранее в [1–3] при исследовании магнитных, сверхпроводящих и структурных характеристик поликристаллических высокотемпературных сверхпроводников $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c \approx 92$ К) со средними

размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ микронных и субмикронных значений ($\langle D \rangle < 2$ мкм) было обнаружено, что их свойства отличаются от свойств объемных ВТСП того же состава и с тем же значением T_c . Для таких образцов не соблюдаются установленные ра-

нее для равновесных ВТСП (см., например, [4]) соотношения между величинами структурных параметров, температурой сверхпроводящего перехода T_c и кислородным индексом y , а изменения ряда магнитных характеристик коррелируют с изменением среднего размера кристаллитов.

Для объяснения природы наблюдающихся в мелкокристаллических ВТСП изменений свойств необходимо более подробно изучить реальную структуру данных объектов. При этом использованные ранее интегральные методы исследования следует дополнить другими, чувствительными к особенностям локальной структуры. Одним из эффективных зондовых методов анализа локальной структуры является мессбауэровская спектроскопия [5].

В настоящей работе с использованием мессбауэровской спектроскопии детально исследована кислородная подсистема ряда поликристаллических ВТСП состава $YBa_2Cu_{2,985}^{57}Fe_{0,015}O_y$ ($T_c \approx 91,5$ К) с различными средними размерами кристаллитов в диапазоне 0,4–2 мкм. Как будет показано, при уменьшении средних размеров кристаллитов наблюдаются существенные изменения вида мессбауэровских спектров, связанные с перераспределением кислорода вокруг позиций $Cu(1)$. В результате проведенных исследований обнаружен необычный, ранее не отмечавшийся, эффект повышенного кислородного содержания δ в плоскостях (CuO_δ) кристаллической ячейки при сохранении общего кислородного индекса $y \approx 6,92$. Природа данного эффекта, по-видимому, обусловлена существованием частичного антиструктурного взаимозамещения катионов Y^{3+} и Ba^{2+} , происходящего в кристаллической решетке ВТСП малых размеров. Показано, что данный эффект оказывается тем более выраженным, чем меньше средний размер кристаллитов исследуемого соединения ВТСП.

1. Методика эксперимента

Образцы $YBa_2Cu_{3-x}^{57}Fe_xO_y$ ($x = 0,015$) готовили из механоактивированной высокодисперсной смеси исходных оксидов Y_2O_3 , CuO , BaO_2 и $^{57}Fe_2O_3$ по методике, подробно описанной в [1,6]. Как известно, возможность регулирования микроструктуры ВТСП в сторону реализации субмикронных размеров частиц возникает лишь при использовании неравновесных условий синтеза [7]. В нашей работе неравновесные условия обеспечивались использованием приемов механохимии на начальном этапе синтеза применительно к смеси исходных компонентов, а также последующим высокоскоростным формированием структуры исследуемого соединения при температурах $T > 800$ °С. Отличительной чертой данной

методики является образование орторомбической решетки соединения $YBa_2Cu_3O_y$ при $T > 800$ °С непосредственно из аморфного (согласно рентгеновским данным) состояния исходной смеси оксидов, возникающего в результате механохимической активации. Основным достоинством метода является то, что он полностью исключает стадии образования каких-либо промежуточных продуктов реакции. В результате загрязнение конечного соединения примесями каких-либо сопутствующих фаз невозможно, а полное связывание ионов бария и других компонентов на самой начальной стадии синтеза способствует химической чистоте поверхности кристаллитов [1,6].

Все образцы готовили из исходного образца № 1, синтезированного при минимальном значении температуры отжига ($T^* = 840$ °С), проводя дополнительные высокотемпературные отжижки при $T^* = 900$ °С (образец № 2) и $T^* = 930$ °С (образец № 3). Насыщение образцов кислородом осуществляли стандартным способом при медленном охлаждении в атмосфере кислорода и выдержкой в течение ≈ 2 часов при 500 °С. Времена изотермических высокотемпературных отжигов были достаточно длительными (~ 100 ч), поскольку это необходимо для отжига неравновесных дефектов и достижения такого квазиравновесного состояния, при котором дальнейший отжиг при той же температуре T^* не приводит к изменению параметров кристаллической решетки. Как было показано в [1], каждое квазиравновесное состояние, соответствующее определенной T^* , характеризуется определенным значением степени ромбического искажения, которое оказывается тем больше, чем выше температура отжига. Поскольку именно величина T^* во многом определяет параметры диффузионного процесса компонентов, можно полагать, что каждое достигнутое квазиравновесное состояние в образцах соответствует определенной степени катионного упорядочения кристаллической решетки.

Параметры элементарной ячейки рассчитывали по одиночным рефлексам рентгеновской дифрактограммы (дифрактометр URD-6, CuK_α -излучение) в интервале углов $36^\circ < 2\theta < 60^\circ$, используя пакет стандартных программ (внутренний эталон — германий).

Определение общего содержания кислорода в образцах осуществляли методом йодометрического титрования с точностью $\Delta y = \pm 0,03$.

Величину температуры сверхпроводящего перехода T_c определяли из измерений магнитной восприимчивости в малом переменном магнитном поле с точностью $\Delta T = \pm 0,2$ К.

Информацию о средних размерах кристаллитов и дисперсии по размерам в исследуемых образцах

получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Phillips SEM-515*.

Мессбауэровские измерения проводили на прецизионной эталонной гамма-резонансной установке. Задание, стабилизация и измерение скорости движения источника гамма-квантов относительно поглотителя в данной установке обеспечивались лазерным интерферометром, что гарантировало точность измерений выше 1 мкм/с независимо от длительности эксперимента и колебаний температуры окружающей среды. Использован источник ^{57}Co в матрице Cr, который находился при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры измеряли при температурах образцов 293, 91 и 78 К. Для измерений навески образцов в количестве 27 мг/см² замешивались в парафине. Обработку мессбауэровских спектров проводили с помощью программы «SEFR». Значения изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа, все образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$ являлись однофазными и имели орторомбическую структуру с параметрами элементарной ячейки a , b и c , приведенными в табл. 1. Там же даны значения средних размеров кристаллитов $\langle D \rangle$, дисперсии по размерам σ_D , величины температур сверхпроводящего перехода T_c и кислородного индекса y .

Таблица 1

Характеристики образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$

Образец	$\langle D \rangle$, мкм	σ_D , мкм	y	T_c , К	a ,	b ,	c ,
					Å		
1	0,4	0,3	6,92	91	3,8355	3,8878	11,6647
2	1	0,55	6,92	91	3,8272	3,8876	11,6790
3	2	1,2	6,93	91,5	3,8246	3,8856	11,690

Как видно из табл. 1, для исследуемых образцов заметно различаются лишь значения двух параметров: среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$ и структурного параметра c , изменения которых коррелируют между собой. Впервые этот вид корреляции был установлен в [1]. Значения параметров b , y и T_c практически совпадают для всех образцов. Последнее

означает, что проведение исследований в зависимости от размерного фактора $\langle D \rangle$ на данной серии образцов достаточно корректно.

Отметим, что величины параметра b близки к тем значениям, что обычно реализуются для равновесных объемных образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ с $y \approx 6,92$ [4]. Для последних указанные значения параметров b и y являются оптимальными, так как именно в этом случае реализуется максимальное для данного соединения значение T_c . Важно, что приведенные в табл. 1 характеристики практически совпадают с теми, которые наблюдались в [1] для аналогично приготовленных образцов, но без железа. Введение железа повлияло лишь на небольшое, в пределах 0,5 К, уменьшение величины T_c , что и следовало ожидать для данной концентрации $x = 0,015$ [8].

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ для исследуемых образцов, из которых определяли величины T_c , приведены на рис. 1. На этом рисунке видно, что диамагнитный отклик появляется практически при одной и той же температуре $T_c = 91\text{--}91,5$ К для всех образцов. Видно также существование двух различных режимов отклика образцов на переменное магнитное поле. Первый режим (амплитудно-независимый) характе-

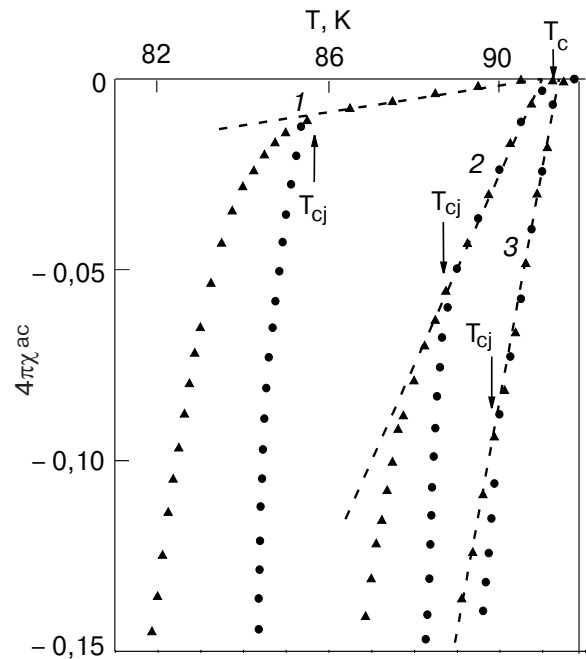


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ_{ac} , измеренные при двух амплитудах переменного магнитного поля 0,1 Э (●) и 3 Э (▲) для образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$ (цифры соответствуют номеру образца).

* SEM-исследования проведены в лаборатории электронной микроскопии Московского института электронной техники.

ризуется протеканием сверхпроводящих токов вокруг отдельных кристаллитов и соответствует линейному участку на кривых $\chi_{ac}(T)$, пересекающему ось температур в точке T_c . Второй режим наступает при $T_c < T_{cJ}$, где T_{cJ} – критическая температура, при которой возникает свехпроводящий ток через джозефсоновские контакты между кристаллитами.

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров, полученных при $T = 293$ К

Образец	Компоненты спектра	QS	I	HW	$S, \%$
		мм/с			
1	D1	1,95	0,0004	0,21	6,8
	D2	1,08	-0,03	0,39	52,6
	D3	0,73	0,3	0,31	14,0
	D4	1,58	-0,14	0,27	26,6
2	D1	1,99	-0,002	0,21	7,7
	D2	1,16	-0,03	0,37	45,3
	D3	0,62	0,26	0,28	10,7
	D4	1,61	-0,14	0,26	36,3
3	D1	1,97	0,02	0,24	33,4
	D2	1,13	-0,03	0,38	35,4
	D3	0,60	0,28	0,23	7,6
	D4	1,52	-0,12	0,31	23,6

Подробное обсуждение этих двух режимов проведено ранее в [1,6] и не относится к проблематике настоящей работы. Отметим лишь, что различия в наклонах линейных участков кривых $\chi_{ac}(T)$ обусловлены различием средних размеров кристаллитов $\langle D \rangle$ в исследуемых образцах, поскольку, как было показано в [1], для данных величин справедливо соотношение

$$\frac{d\chi_{ac}}{dT} = \frac{1}{24T_c} \left(\frac{2}{\gamma} + 1 \right) \left(\frac{\langle D \rangle}{\lambda_{ab}(0)} \right)^2, \quad (1)$$

где для $YBa_2Cu_3O_y$ лондоновская глубина проникновения магнитного поля $\lambda_{ab}(0) = 0,145$ мкм при $T = 0$, а параметр анизотропии $\gamma \approx 7$. Значения $\langle D \rangle$, определенные по формуле (1) и по данным SEM, хорошо соответствуют друг другу.

На рис. 2 приведены мессбауэровские спектры, полученные для исследуемых образцов при $T = 293$ К. Как видно на рис. 2, для образцов с различными средними размерами кристаллитов и, соответственно, различным параметром s , мессбауэровские спектры существенно различаются. Математическая обработка

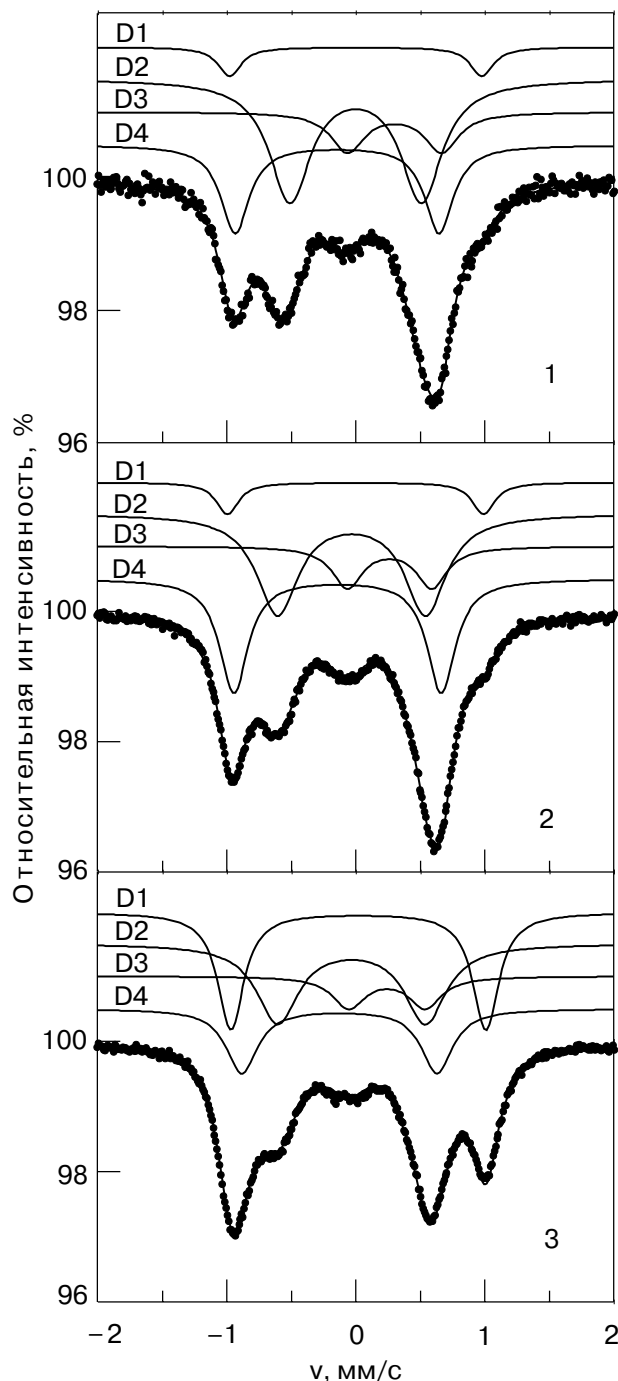


Рис. 2. Мессбауэровские спектры поликристаллических образцов $YBa_2Cu_{2,985}^{57}Fe_{0,015}O_y$ (при $T = 293$ К), отличающихся средним размером кристаллитов и значением кристаллографического параметра c (цифры соответствуют номеру образца). Сплошные кривые – компоненты спектров.

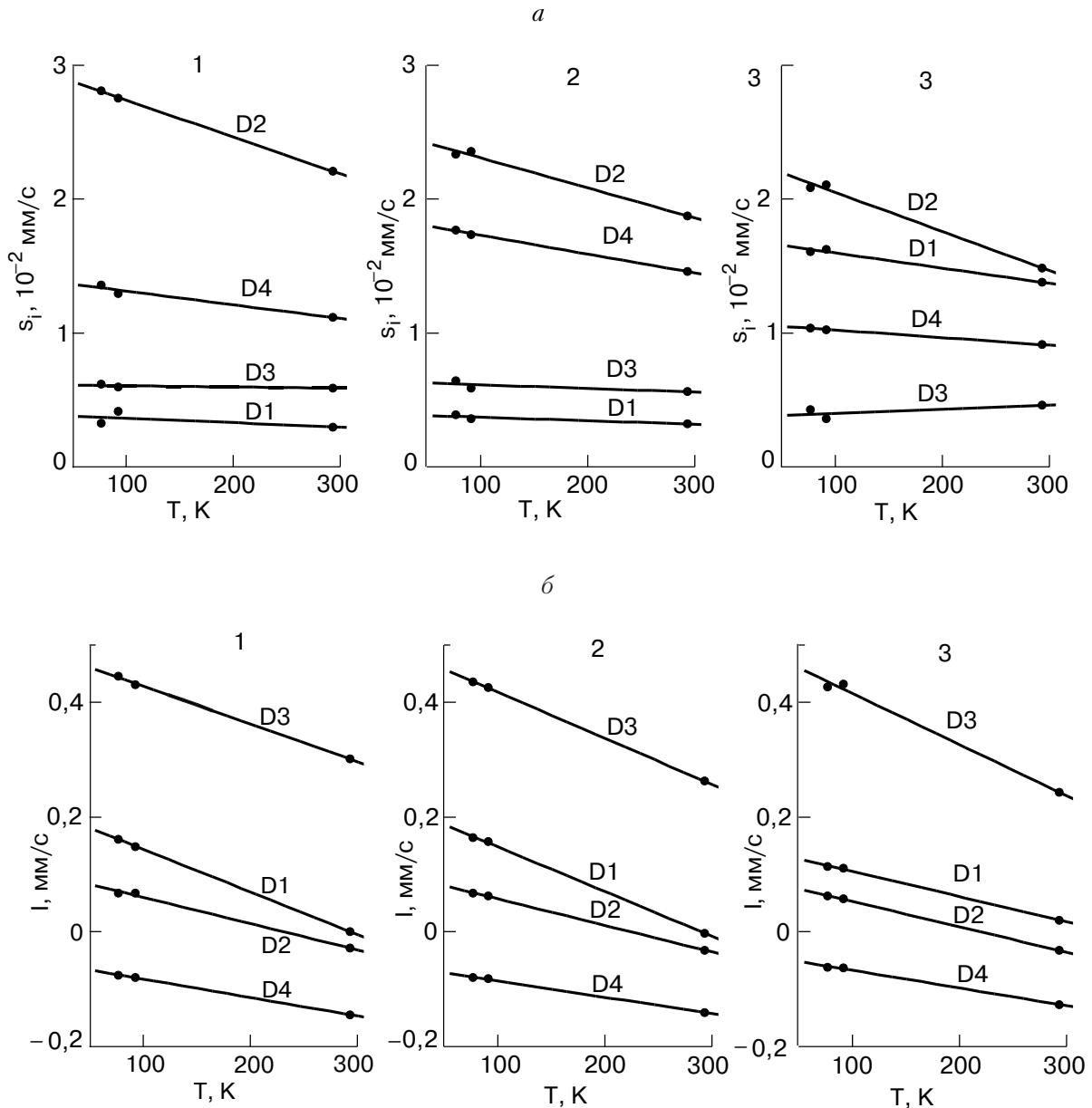


Рис. 3. Температурные зависимости площадей (а) и изомерных сдвигов (б) для четырех компонент мессбауэровских спектров исследуемых образцов $YBa_2Cu_{2,985}^{57}Fe_{0,015}O_y$. Цифры 1, 2 и 3 соответствуют номерам образцов.

данных спектров показала, что все они могут быть описаны в виде суперпозиции четырех симметричных квадрупольных дублетов с разной интенсивностью и с различными изомерными сдвигами. В табл. 2 приведены основные параметры всех компонент мессбауэровских спектров (квадрупольные расщепления – QS, изомерные сдвиги относительно α -Fe – I , относительные площади компонент (нормированные на площадь всего спектра) – S и ширины линий на половине высоты – NW), полученные при $T = 293$ К.

Характер изменения абсолютных значений площадей s_i и изомерных сдвигов I_i для каждой i -й компоненты спектров при уменьшении температуры до 78 К демонстрирует рис. 3. (Подробные температурные зависимости аналогичных величин для

образца $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ ($x = 0,06$ и $y = 6,95$), полученного по обычной керамической технологии, приведены в [9].)

Как видно из табл. 1 и 2, а также рис. 3,а, при уменьшении размеров кристаллитов и, соответственно, уменьшении структурного параметра c существенно изменяется соотношение интенсивностей основных квадрупольных дублетов. Если для образца № 3 максимальную площадь имеют компоненты $D2$ и $D1$, то для образцов с меньшими размерами кристаллитов основными оказываются дублеты $D2$ и $D4$.

Анализ литературных данных (см., например, [10–12]) показывает, что мессбауэровские спектры объемных образцов $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ ($x \leq 0,1$ и $y > 6,9$), полученных в более равновесных условиях,

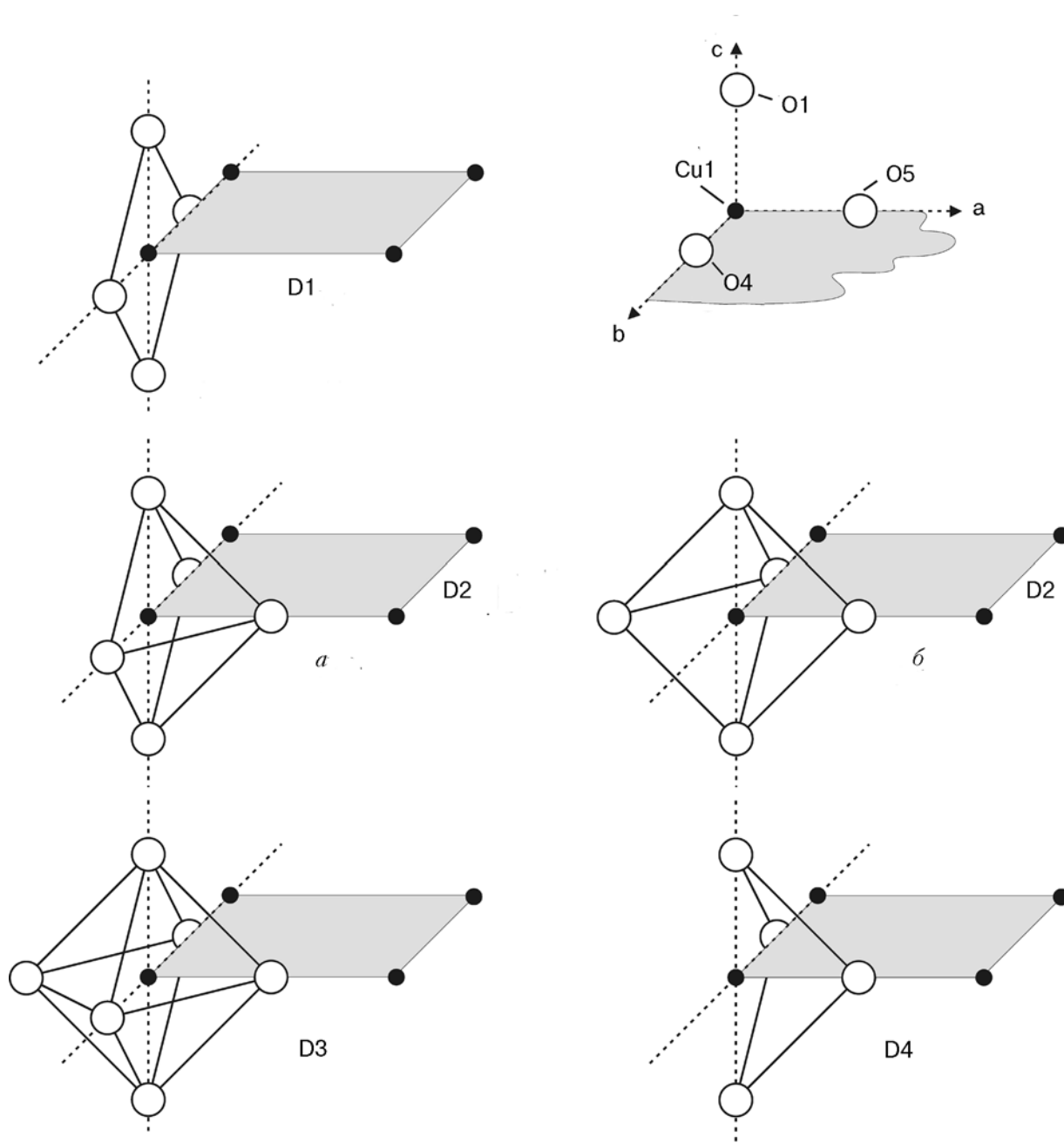


Рис. 4. Варианты локального кислородного окружения атомов железа в позициях Cu(1) кристаллической структуры соединения $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$, соответствующие компонентам $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$ мессбауэровских спектров. В правом верхнем углу показаны направления кристаллографических осей и обозначены позиции Cu(1) и кислорода, входящего в ближайшее окружение данных позиций.

как правило, представляют собой суперпозицию тех же четырех дублетов: $D1(QS \approx 2)$, $D2(QS \approx 1,1)$, $D3(QS \approx 0,6)$ и $D4(QS \approx 1,6)$, где значения QS указаны в мм/с. Однако важно отметить, что для исследуемых нами мелкокристаллических образцов относительная интенсивность дублета $D4$ оказывается существенно большей, особенно для образцов № 1 и № 2. Кроме того, величина изомерного сдвига дублета $D1$ становится малой и при $T = 293$ К даже отрицательной (табл. 2, рис.3,б), в то время

как в объемных образцах эта величина имеет положительные и большие по абсолютной величине значения ($I = 0,3-0,6$ мм/с). Сходную тенденцию в изменении изомерного сдвига дублета $D1$ наблюдали в [13] в условиях воздействия высокого давления. По-видимому, такая аналогия вполне закономерна, поскольку исследуемые образцы характеризуются преимущественно пониженными значениями параметра c по сравнению с равновесными образцами $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, а уменьшение па-

раметра c может привести к такому же эффекту, что и высокое давление.

Хорошо известно (см., например, [14]), что идеальная кристаллическая решетка $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ представляет собой упакованные следующим образом слои: $\dots-(CuO_8)-(BaO)-(CuO_2)-(Y)-(CuO_2)-(BaO)-(CuO_8)\dots$. Известно также [10,11], что при слабом замещении ионов меди ионами железа в $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ ($x < 0,1$) практически все ионы железа располагаются в плоскости (CuO_8) в узлах $Cu(1)$ и введение железа в данное соединение приводит к захвату дополнительного кислорода в количестве один атом O на два атома Fe . В большинстве работ (см., например, [11,12]) полагают, что квадрупольным дублетам $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$ соответствуют следующие кислородные координации ^{57}Fe в узлах $Cu(1)$, представленные на рис. 4: дублету $D1$ — четырехкратная координация плоского ромба $[2O(1)+2O(4)]$; дублету $D2$ — пятикратная пирамидальная координация (при этом возможно существование пирамид двух типов с осями, направленными вдоль a и b осей кристаллита $[2O(1)+2O(4)+O(5)]$ или $[2O(1)+O(4)+2O(5)]$); дублету $D3$ — шестикратная октаэдрическая координация $[2O(1)+2O(4)+2O(5)]$; дублету $D4$ — сильно искаженный тетраэдр $[2O(1)+O(4)+O(5)]$. Здесь мы используем общепринятые обозначения $O(4)$ и $O(5)$ для позиций кислорода в плоскости (CuO_8) и $O(1)$ — для апикального кислорода, принадлежащего плоскости (BaO) (см. рис. 4).

При анализе возможных вариантов локального окружения атомов железа, находящихся в узлах $Cu(1)$, представленных на рис. 4, и сравнении их с теми кислородными координациями для $Cu(1)$, которые отвечают равновесным образцам $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($0,5 < \delta < 1$), имеющим кристаллическую решетку, близкую к идеальной (см., например, [14]), обращает на себя внимание одна особенность: в исследуемых мелкокристаллических образцах кислородные позиции $O(5)$ оказываются в значительной степени заселенными, в то время как в равновесных образцах при $0,5 < \delta < 1$ эти позиции являются преимущественно вакантными.

При этом атомы кислорода, находящиеся в позициях $O(5)$, можно условно разделить на два сорта. К первому принадлежат те атомы кислорода, которые формируют четырехкратную координацию, соответствующую дублету $D4$. В данном случае атомы кислорода заселяют позиции $O(5)$ вместо позиций $O(4)$. Вследствие этого наличие дублета $D4$ следует рассматривать как проявление определенного вида структурной дефектности в мелкокристаллических образцах, поскольку идеальной структуре рассматриваемого соединения отвечает лишь четырехкратная

координация типа $D1$, отражающая существование характерных цепочек $Cu(1)-O(4)-Cu(1)$ в плоскостях элементарной ячейки (CuO_8) .

Ко второму сорту атомов кислорода, находящихся в позициях $O(5)$, можно отнести те из них, которые формируют 5-ти и 6-ти кратные координации, соответствующие дублетам $D2$ и $D3$. В этом случае атомы кислорода заселяют позиции $O(5)$ в дополнение к заселенным позициям $O(4)$, т.е. являются «лишними» атомами, если ориентироваться на идеальную структуру равновесного соединения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($0,5 < \delta < 1$). Поскольку, как уже выше отмечалось, при замещении ионов Cu^{2+} ионами Fe^{3+} «половина» атомов железа захватывает дополнительный кислород, то естественно полагать, что заселенность данных позиций $O(5)$, относящихся к дублетам $D2$ и $D3$, может происходить за счет именно этого, дополнительно захваченного, кислорода. Но тогда его количество не должно превышать 50% от количества атомов ^{57}Fe . Однако не исключен и другой вариант, когда в рассматриваемой плоскости (CuO_8) имеется излишний кислород, независимо от присутствия там железа. В этом случае общее количество атомов кислорода, находящихся в позициях $O(5)$ и формирующих дублеты $D2$ и $D3$, будет превышать указанную величину в 50% от количества атомов железа.

Опираясь на экспериментальные значения относительных площадей компонент мессбауэровского спектра, можно получить количественную оценку суммарной доли «излишних» атомов кислорода, реализующейся в исследуемых мелкокристаллических образцах ВТСП.

На первом этапе будем сопоставлять величину относительной площади i -го квадрупольного дублета $S_{Di} = s_i / \sum s_i$ (табл. 2) с долей атомов железа n_i в данной координации, пренебрегая другим фактором, формирующим указанную величину — вероятностью эффекта Мессбауэра для данной координации железа f_i [5]. Влияние этого фактора учтем в разд. 3.

Очевидно, что для формирования шестикратной координации, соответствующей дублету $D3$, в дополнение к атомам кислорода, находящимся в позициях $O(4)$ и $O(1)$, необходимо добавить два «лишних» атома кислорода в позиции $O(5)$, а для формирования пятикратной координации (дублет $D2$) — один «лишний» атом кислорода в той же позиции $O(5)$. Если доли железа в 6-ти и 5-ти кратных координациях равны, соответственно, $n_3 = S_{D3}$ и $n_2 = S_{D2}$, то сумма $(2S_{D3} + S_{D2})$ будет составлять суммарную долю избыточного кислорода в позициях $O(5)$. Из данных табл. 2 легко получить, что эта сумма оказывается приблизительно равной 50%

лишь для образца № 3 ($2,7,6\% + 35,4\% = 50,6\%$). Для образцов № 1 и № 2 сумма $2S_{D3} + S_{D2}$ заметно превышает 50%. Для образца № 1 она составляет 80,6%, а для образца № 2 – 66,7%. Такие завышенные значения рассматриваемого параметра $2S_{D3} + S_{D2}$ однозначно свидетельствуют о существовании в плоскости (CuO_δ) для образцов № 1 и № 2 заметного количества избыточного кислорода, располагающегося в позициях O(5), но при этом не обусловленного присутствием железа в позициях Cu(1).

Получим для образцов № 1 и № 2 численные оценки величины δ , отражающей количество кислорода в плоскостях (CuO_δ) и располагающегося в позициях O(4) и O(5). Для этого необходимо определить среднее координационное число $\langle k \rangle$, реализующееся для позиций Cu(1):

$$\langle k \rangle = \sum k_i n_i - 0,5 \approx \sum k_i S_{Di} - 0,5, \quad (2)$$

где k_i – координационное число для позиции Cu(1), занятой железом и соответствующей i -й компоненте мессбауэровского спектра. Наличие второго слагаемого в выражении (2) учитывает тот факт, что при переходе от ионов железа к ионам меди необходимо вычесть захваченный железом кислород в количестве 0,5 на каждый ион железа. Таким образом, величина $\langle k \rangle$ характеризует то значение координационного числа для позиций Cu(1), которое имело бы место в случае статистического распределения кислорода по позициям O(1), O(4) и O(5) при любом его количестве (при этом дополнительно захваченный железом кислород выводится из рассмотрения). Как показано нами в работе [15], в случае избыточного кислородного содержания в плоскости (CuO_δ), т.е. когда позиции O(5) частично заселены, кислородные окружения железа и меди оказываются практически эквивалентными и такой подход является правомерным.

Чтобы получить суммарное количество кислорода в позициях O(4) и O(5), необходимо вычесть из величины $\langle k \rangle$ два атома кислорода, находящихся в позициях O(1), и разделить результат на 2 в расчете на одну элементарную ячейку. Таким образом,

$$\delta = (\langle k \rangle - 2)/2. \quad (3)$$

Проводя несложные расчеты по формулам (2) и (3) с использованием данных табл. 2, получим для образцов № 1 и № 2: $\langle k \rangle = 4,3$ и $4,2$, а $\delta = 1,15$ и $1,10$ соответственно.

Величины сделанных оценок необходимо уточнить, проводя дополнительные расчеты с учетом различия вероятностей эффекта Мессбауэра в каждой кислородной координации. Однако, как будет

показано в разд. 3, учет данного фактора практически не изменяет приведенный выше результат.

Если предположить полную заселенность кислородных позиций O(1), O(2) и O(3), располагающихся во внутренних плоскостях элементарной ячейки, что соответствует равновесному образцу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, то полученные значения параметра δ означают, что в исследуемых мелкокристаллических образцах № 1 и № 2 общее содержание кислорода такое, какое имело бы место в равновесных образцах с кислородным индексом $y = (6 + \delta) = 7,15$ и $7,1$ соответственно.

Однако, как отмечалось выше, из данных йодометрического титрования следует, что в исследуемых образцах общее кислородное содержание примерно одинаковое: $y = 6,92$ – $6,93$. Согласовать эти два противоречивых по смыслу факта можно следующим способом. При постоянстве общего кислородного содержания y увеличение количества кислорода во внешних плоскостях элементарной ячейки (CuO_δ) означает уменьшение количества кислорода во внутренних плоскостях (CuO_2) или (BaO). Следовательно, вторая составляющая величины y , характеризующая количество кислорода в позициях O(1), O(2) и O(3) в исследуемых образцах, оказывается меньше той величины ($y - \delta = 6$), которая свойственна равновесным образцам $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$.

Такая ситуация вполне возможна в случае существования антиструктурного взаимозамещения в катионной подрешетке $\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}$. Замещение такого рода потребует вхождения дополнительного кислорода в дефектную плоскость (CuO_δ). В этом случае можно говорить об усилении кулоновского притяжения между слоями, что соответствует пониженным значениям структурного параметра c , действительно наблюдаемым в исследуемых образцах. Мы полагаем, что определенный вклад в реализацию катионного разупорядочения вносит используемая нами на начальной стадии синтеза механохимическая активация смеси исходных компонентов, а также высокоскоростной режим формирования кристаллической структуры исследуемых соединений, т.е. те неравновесные условия, которые в том или ином виде всегда используются при синтезе мелкокристаллических ВТСП.

3. Расчет относительных долей атомов ^{57}Fe , находящихся в различных кислородных координациях, с учетом вероятности эффекта Мессбауэра

Как известно [5], для «тонких» образцов экспериментально наблюдаемая площадь i -й компоненты s_i мессбауэровского спектра может быть записана в виде

$$s_i(T) \sim \sigma_i f_i(T), \quad (4)$$

где σ_i — поверхностная плотность ионов железа в i -м кислородном окружении, $f_i(T)$ — вероятность эффекта Мессбауэра для ядер этих ионов. Тогда для относительной доли железа, находящегося в i -й кислородной координации, получим:

$$n_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = \frac{s_i(T)}{f_i(T)} \left[\sum_{j=1}^N \frac{s_j(T)}{f_j(T)} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где N — полное число возможных кислородных координаций (в нашем случае $N = 4$), а j — номер координации.

Величина $s_i(T)/s_j(T)$ определяется экспериментально. Следовательно, для корректного расчета искоемых величин n_i необходимо вычислить значения отношений $f_i(T)/f_j(T)$.

Известно [5], что вероятность эффекта Мессбауэра определяется как

$$f_i(T) = \exp\left\{-\frac{1}{\kappa^2} \langle x'^2 \rangle_i\right\}, \quad (6)$$

где $\kappa = \lambda/2\pi$, λ — длина волны γ -кванта, $\langle x'^2 \rangle$ — средний квадрат проекции амплитуды колебаний мессбауэровского иона на направление γ -квантов. В случае поликристалла с хаотической ориентацией кристаллитов после усреднения по углам их ориентации получим

$$f_i(T) = \exp\left\{-\frac{1}{2\kappa^2} \langle x^2(T) \rangle_i\right\}, \quad (7)$$

где $\langle x^2 \rangle_i$ — средний квадрат амплитуды колебаний мессбауэровского иона в i -й кислородной координации в поликристаллическом образце, а усреднение проводится по всем возможным модам его колебательного спектра.

Результат вычисления $f_i(T)$ зависит от вида принятой модели для колебательного спектра кристалла. Одной из наиболее часто используемой является модель Дебая, которая для кубических одноатомных кристаллов дает правильное описание экспериментальных зависимостей $f(T)$. Однако в случае многоатомной некубической решетки YBa₂Cu₃O_y данная модель, как показано в [16,17], совершенно не применима.

Известно, что спектр колебаний любого кристалла при наличии примесных ионов (в нашем случае — ионов железа) даже в очень малой концентрации состоит в общем случае из энергетических полос и нескольких дискретных уровней [18]. При этом существенная часть энергии всего спектра колебаний может оказаться сконцентрированной на при-

месном атоме, т.е. быть связана с его движением (пространственно локализована). Поэтому возникает возможность рассматривать примесный атом как гармонический осциллятор в соответствии с моделью Эйнштейна с типичным для него эквидистантным расположением дискретных уровней возбуждения с энергиями $(n + 1/2)\hbar\omega_i$, где $n = 0, 1, 2, \dots$, а $\hbar\omega_i$ — энергия колебаний осциллятора, характерная для каждой i -й кислородной конфигурации. Таким образом, атому ⁵⁷Fe в каждой кислородной координации можно сопоставить собственную частоту колебаний ω_i и характеристическую температуру θ_i , которые связаны между собой соотношением $k_B\theta_i = \hbar\omega_i$ (k_B — постоянная Больцмана).

В рамках модели гармонического осциллятора величины ω_i и θ_i могут быть определены из совместного рассмотрения температурных зависимостей площадей и изомерных сдвигов компонент спектра. При этом нет необходимости использовать конкретный вид колебательного энергетического спектра.

Из формулы (7) следует:

$$\frac{f_i(T_1)}{f_i(T_2)} = \exp\left\{-\frac{1}{2\kappa^2} [\langle x^2(T_1) \rangle_i - \langle x^2(T_2) \rangle_i]\right\}. \quad (8)$$

С другой стороны, разность изомерных сдвигов, измеренных при двух различных температурах (температурный сдвиг), для i -й конфигурации имеет вид [5]

$$I_i(T_1) - I_i(T_2) = \frac{1}{2c} [\langle v^2(T_2) \rangle_i - \langle v^2(T_1) \rangle_i], \quad (9)$$

где $\langle v^2(T) \rangle_i$ — средние квадраты скоростей колебаний мессбауэровского атома в i -м кислородном окружении, c — скорость света.

В рамках модели гармонического осциллятора

$$\langle v^2(T) \rangle_i = (\omega_i)^2 \langle x^2(T) \rangle_i. \quad (10)$$

Из (8)–(10) получаем

$$I_i(T_1) - I_i(T_2) = \frac{\kappa^2 (\omega_i)^2}{c} \ln \left[\frac{f_i(T_1)}{f_i(T_2)} \right]. \quad (11)$$

Учитывая, что из (4) следует

$$\frac{s_i(T_1)}{s_i(T_2)} = \frac{f_i(T_1)}{f_i(T_2)}, \quad (12)$$

а также используя связь между длиной волны и энергией E_0 γ -кванта, из (11) для характеристической температуры окончательно имеем

$$\theta_i = \frac{E_0}{k_B \sqrt{c}} \left[\frac{I_i(T_1) - I_i(T_2)}{\ln(s_i(T_1)/s_i(T_2))} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

С другой стороны, если предположить, что колебательный спектр иона железа в исследуемом соединении описывается моделью Эйнштейна, то выражение для температурной зависимости вероятности эффекта Мессбауэра записывается в виде [5]

$$f_i(T) = \exp\left\{-\frac{R}{\hbar\omega_i} \operatorname{cth}\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right)\right\}, \quad (14)$$

где R – энергия отдачи свободного мессбауэровского ядра ^{57}Fe при поглощении γ -кванта ($R = E_0^2/2mc^2 = 1,81 \cdot 10^{-3}$ эВ).

Учитывая (12), выражение (14) позволяет определить величины ω_i и, соответственно, θ_i для каждой кислородной конфигурации, используя экспериментальные значения отношений площадей соответствующих компонент спектра, измеренных, например, при двух температурах T_1 и T_2 .

Таким образом, определение величин θ_i (или ω_i) возможно осуществлять двумя, в определенной степени, независимыми методами: либо из температурной зависимости $s_i(T)$ с помощью формул (14) и (12) в рамках выбранной модели, либо привлекая дополнительно результаты измерений изомерных сдвигов $I_i(T)$ и пользуясь формулой (13).

Оказалось, что результаты расчета обоими методами для каждого дублета хорошо согласуются между собой, что является определенным подтверждением адекватности модели Эйнштейна при расчете температурных зависимостей параметров мессбауэровских спектров на примесных атомах ^{57}Fe в образцах ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. В табл. 3 приведены средние по трем исследованным нами образцам значения характеристических температур θ_i и собственных частот для всех четырех кислородных координаций, отвечающих дублетам $D1$, $D2$, $D3$ и $D4$ мессбауэровских спектров. Там же приведены соответствующие значения вероятности эффекта Мессбауэра, рассчитанные по формуле (14). Следует

отметить, что различия в значениях θ_i , которые можно было бы ожидать для разных образцов при уменьшении размера кристаллитов, если и существуют, то достаточно малы, и оказываются в пределах ошибки определения данных величин.

Таблица 3

Характеристики мессбауэровского атома ^{57}Fe в различных кислородных координациях, реализующихся в ВТСП $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}^{57}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_y$

Компоненты спектра	θ_i , К	ω_i , 10^{13} рад/с	f_i		
			$T = 0$	$T = 78$ К	$T = 293$ К
D1	230 ± 10	3,0	0,91	0,90	0,77
D2	190 ± 10	2,5	0,89	0,87	0,68
D3	500 ± 10	6,5	0,96	0,96	0,94
D4	210 ± 10	2,7	0,90	0,88	0,73

Отметим также, что в модели Эйнштейна при $T < \theta_i/2$ величины $f_i(T)$ практически перестают зависеть от температуры (как видно из табл. 3, результаты расчета f_i при $T = 0$ и $T = 78$ К близки между собой). В результате искомые значения отношений $f_i(T)/f_j(T)$ оказываются очень близки к единице и могут не учитываться в формуле (5) при расчете n_i из экспериментальных данных, измеренных при $T < 100$ К. Однако полученные отличия в величинах f_i при $T = 293$ К для разных компонент спектра более существенные, что требует их учета при вычислении величин n_i .

В табл. 4 представлены значения относительных долей атомов ^{57}Fe в различных кислородных коор-

Таблица 4

Относительные доли n_i атомов ^{57}Fe в различных кислородных координациях, отвечающих различным компонентам мессбауэровских спектров, средние координационные числа $\langle k \rangle$ для позиций Cu(1) и содержание кислорода δ в плоскостях (CuO_δ).

Образец	$T = 78$ К						$T = 293$ К					
	n_i , %				$\langle k \rangle$	δ	n_i , %				$\langle k \rangle$	δ
	D1	D2	D3	D4			D1	D2	D3	D4		
1	6,2	55,9	11,2	26,7	4,283	1,142	6,6	56,1	10,9	26,4	4,279	1,140
2	7,5	46,3	11,6	34,6	4,190	1,098	7,2	47,7	10,4	34,7	4,185	1,093
3	30,6	41,0	8,3	20,1	4,076	1,038	31,3	38,2	8,6	21,9	4,054	1,027

динациях, рассчитанные по формуле (5) для температур 78 и 293 К (используя значения $f_i(T)$, приведенные в табл. 3). Видно, что величины n_i хорошо совпадают между собой (что свидетельствует об отсутствии заметного перераспределения ионов кислорода с температурой). В то же время они несколько отличаются (в основном, в пределах 10%) от значений S_i , приведенных в табл. 2. (Напомним, что на первом этапе расчетов мы полагали $n_i = S_i$.) Однако, как показывают расчеты, величины среднего координационного числа $\langle k \rangle$ и содержания кислорода δ в плоскостях (CuO $_{\delta}$) (см. формулы (2) и (3)) оказываются практически совпадающими для обоих вариантов расчетов: как с учетом вероятности эффекта Мессбауэра, так и в пренебрежении последним. Такое совпадение возможно объяснить особенностями температурных зависимостей $s_i(T)$ для разных компонент мессбауэровских спектров исследуемых соединений.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые проведены мессбауэровские исследования при $T = 293, 91$ и 78 К для мелкокристаллических образцов ВТСП YBa₂Cu_{2,985}⁵⁷Fe_{0,015}O_{6,92} ($T_c \approx 91,5$ К) с различными средними размерами кристаллитов в диапазоне 0,4–2 мкм. В исследованных образцах при изменении средних размеров кристаллитов изменяются в основном лишь структурный параметр c и несколько слабее — параметр a , в то время как величины T_c , кислородного индекса y и параметра b остаются практически без изменений (последнее делает полученную серию образцов пригодной для изучения влияния размерного фактора).

Обнаружено, что вид мессбауэровских спектров оказывается существенно разным для образцов с разными размерами кристаллитов, а в эволюции компонент мессбауэровских спектров наблюдается корреляция с изменением среднего размера $\langle D \rangle$ и величины структурного параметра c .

Проведенный качественный анализ полученных мессбауэровских параметров позволил сделать заключение об аномально высокой степени заселенности позиций O(5) в плоскостях (CuO $_{\delta}$). При этом при переходе к образцам с субмикронными размерами кристаллитов общая доля кислорода, находящегося в позициях O(5), заметно превышает ту величину, которая может быть обусловлена дополнительным «захватом» кислорода ионами Fe³⁺ при замещении ими ионов Cu²⁺.

Впервые предложен способ количественной оценки кислородного содержания δ в плоскостях (CuO $_{\delta}$) на основе совместного рассмотрения экспериментальных температурных зависимостей пло-

щадей и изомерных сдвигов компонент мессбауэровского спектра и расчета относительных долей ионов железа в i -й кислородной координации с учетом вероятности эффекта Мессбауэра для данной координации. Полученные оценки содержания кислорода δ для образцов ВТСП со средними размерами кристаллитов 1 и 0,4 мкм показали повышенные значения $\delta > 1$ по сравнению с имеющими место в равновесных образцах YBa₂Cu₃O_{6+ δ} , для которых, как правило, $\delta < 1$.

Данные значения для кислородного содержания δ в указанных плоскостях (CuO $_{\delta}$) с учетом того, что общее содержание кислорода в исследуемых образцах практически постоянно и соответствует $y \approx 6,92$, позволило сделать заключение о существовании в кристаллической структуре сверхпроводников микронных и субмикронных размеров антиструктурных взаимозамещений в катионной подрешетке типа Y³⁺ \leftrightarrow Ba²⁺. Такого рода взаимозамещения должны привести не только к увеличению кислородного содержания в плоскостях (CuO $_{\delta}$), но и к его уменьшению в других, внутренних плоскостях элементарной ячейки, а также к уменьшению структурного параметра c (вследствие усиления кулоновского притяжения между различными плоскостями). Последнее обычно наблюдается для образцов ВТСП с кристаллитами малых размеров независимо от способов их получения.

В качестве возможной причины выявленных изменений локальной структуры в мелкокристаллических ВТСП по сравнению с их объемными равновесными аналогами следует считать неравновесные условия синтеза, которые с необходимостью используются в процессе получения указанных объектов. Есть основания полагать, что обнаруженные особенности локальной структуры могут являться неотъемлемым свойством любого образца ВТСП типа YBa₂Cu₃O _{y} , реальная структура которого не является полностью равновесной, и служить причиной экспериментально наблюдаемых изменений физических свойств данных объектов (см., например, [1]).

Полученные результаты представляют также интерес и потому, что все обнаруженные изменения структуры происходят без существенного изменения температуры сверхпроводящего перехода T_c , которая обычно весьма чувствительна к дефектам кристаллической структуры. Выявление причины такого поведения величины T_c в мелкокристаллических образцах ВТСП требует дополнительного исследования.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 03-03-32083).

1. А.А. Вишнев, Л.Г. Мамсурова, К.С. Пигальский, Н.Г. Трусевич, *Химическая физика* **21**, 86 (2002).

2. А.С. Красильников, Л.Г. Мамсурова, К.К. Пухов, Н.Г. Трусевич, Л.Г. Щербакова, *ЖЭТФ* **102**, 1006 (1996).
3. A.S. Krasilnikov, L.G. Mamsurova, N.G. Trusevich, L.G. Shcherbakova, and K.K. Pukhov, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 1 (1995).
4. Ch. Kruger, K. Konder, K. Schwer, and E. Kaldis, *J. Solid State Chem.* **134**, 356 (1997).
5. В.И. Гольданский, Е.Ф. Макаров, в сб.: *Химическое применение мессбауэровской спектроскопии*, Мир, Москва (1970) (*Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, V.I. Goldanskii and R.H. Herber (eds.), Academic press, New York and London (1968)).
6. А.А. Вишнеv, Л.Г. Мамсурова, К.С. Пигальский, Н.Г. Трусевич, Л.Г. Щербакова, *Химическая физика* **15**, 102 (1996).
7. Ю.Д. Третьяков, Х. Ляпис, *Химия и технология твердофазных материалов*, МГУ, Москва (1985).
8. J. Zhang, L. Liu, Ch. Dong, J. Li, H. Chen, X. Li, and G. Cheng, *Phys. Rev.* **B65**, 054513 (2002).
9. В.В. Еременко, Д.В. Лукашев, В.Л. Пономарчук, *ФНТ* **28**, 1163 (2002).
10. А.М. Балагуров, Г.М. Миронова, Н.С. Любутич, В.Г. Терзиев, А.Я. Шапиро, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **3**, 615 (1990).
11. Н.С. Любутич, В.Г. Терзиев, Е.М. Смирновская, А.Я. Шапиро, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **3**, 63 (1990).
12. Ch. Blue, Kh. Elgaid, I. Zitkovsky, P. Boolchand, D. McDaniel, W.C.H. Joiner, J. Oostens, and W. Huff, *Phys. Rev.* **B37**, 5905 (1988).
13. В.А. Шабашов, В.В. Сагарадзе, А.Г. Голиков, Т.М. Лапина, *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **6**, 1043 (1993).
14. R.J. Sava, *Science* **247**, 656 (1990).
15. Ю.В. Балдохин, А.А. Вишнеv, И.В. Колбанев, Е.Ф. Макаров, Л.Г. Мамсурова, К.С. Пигальский, А.С. Соломатин, *Химическая физика* **22**, 59 (2003).
16. Ю.М. Каган, *ЖЭТФ* **41**, 659 (1961).
17. Ю.М. Каган, В.А. Маслов, *ЖЭТФ* **41**, 1296 (1961).
18. Ю.М. Каган, Я.А. Иосилевский *ЖЭТФ* **42**, 259 (1961).

The peculiarities of local structure of fine-grained
HTSC $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_y$

A.A. Vishnev, E.F. Makarov, L.G. Mamsurova,
Yu.V. Permyakov, and K.S. Pigalskiy

The ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was applied to study polycrystalline high-temperature superconductors (HTSC) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_y$ ($y \approx 6.92$, $T_c = 91\text{--}91.5$ K) with the micron and submicron grain sizes at $T = 293$, 91 and 78 K. A correlation between intensities of the Mössbauer spectrum components and average grain size $\langle D \rangle$ was found out. It is shown that the changes observed in the spectra are caused by the effect of interplane redistribution of oxygen accompanied by increasing the oxygen content δ in (CuO_δ) planes and decreasing the structural parameter c . The smaller is the average size $\langle D \rangle$, the stronger is the effect. It was concluded that in comparison with the bulk equilibrium samples $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ the main peculiarity of the real structure of the fine-grained HTSC responsible for the changes observed in the anionic subsystem was the partial interchange of Y^{3+} and Ba^{2+} cations. The latter may be caused by the synthesis nonequilibrium conditions which are necessary to obtain of HTSC with micron and submicron grain sizes.