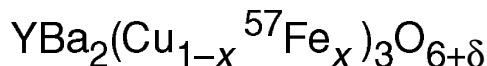


Мессбауэровское детектирование фотоиндуцированных эффектов в ВТСП



В. В. Еременко, Д. В. Лукашев, В. Л. Пономарчук

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины,
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: lukashov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 27 июля 1998 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружено фотоиндуцированное изменение эффективного магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в позиции Cu(2) в $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$. В интервале температур 100–300 К эффект является обратимым за время меньше нескольких часов.

Методом мессбауэрівської спектроскопії виявлено фотоіндуковану зміну ефективного магнітного поля на ядрах ^{57}Fe в позиції Cu(2) в $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$. В інтервалі температур 100–300 К ефект є оборотним за час менший декількох годин.

PACS: 61.80.Ba, 74.72.Bk, 76.80.+y

За последние годы опубликовано большое количество работ, в которых изучалось влияние света на ВТСП образцы. Применялись различные оптические методы, проводились исследования проводимости, намагниченности и др. (обзор [1]). Мессбауэровская спектроскопия широко применяется для изучения свойств ВТСП (обзоры [2,3]), однако нами не обнаружено в литературе сообщений об исследовании этим методом фотоиндуцированных эффектов в ВТСП. В настоящей работе описаны мессбауэровские исследования влияния освещения на образцы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$ в интервале температур 100–300 К.

Образец $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6+\delta}$ изготовлен по стандартной керамической технологии, отожжен в вакууме и соответствует полупроводниковой тетра-фазе ($6 + \delta \approx 6,3$). Мы предполагаем наличие в образце дефектных по кислороду областей, характерных для нестехиометрического состава. Исходный образец (таблетка) измельчался в порошок (размер зерна ~10 мкм) для увеличения площади освещенной поверхности. Для улучшения теплоотвода порошок смачивался парафином и помещался между пластинкой слюды и алюминиевой

фольгой, отражающей свет. Эффективная толщина по ^{57}Fe составляла менее 0,2 мг/см².

Измерены мессбауэровские спектры образца до освещения, при плотности светового потока 13 мВт/см² и 40 мВт/см², а также после освещения. Освещение осуществлялось He-Ne лазером (длина волны 632,8 нм) в непрерывном режиме. Образец термостабилизировался в криостате. Накопление спектров «после освещения» происходило при температуре экспозиции (без отогрева). Перед накоплением спектра «до освещения» образец отогревался до комнатной температуры и выдерживался более двух суток. Разогрев образца при его освещении световым потоком плотностью 13 мВт/см², измеренный дифференциальной термопарой, был не более 1,1 К при $T = 290$ К.

Мессбауэровский спектр образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,92}^{57}\text{Fe}_{0,08})_3\text{O}_{6,3}$ (рис. 1) представляет собой суперпозицию зеемановского секстиплета и трех квадрупольных дублетов. Секстиплет характерен для тетра-фазы и наблюдается в спектрах кислородно обедненных образцов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ [4,5]. Три квадрупольных дублета соответствуют трем неэквивалентным позициям Cu(1), занимаемым железом, и ана-

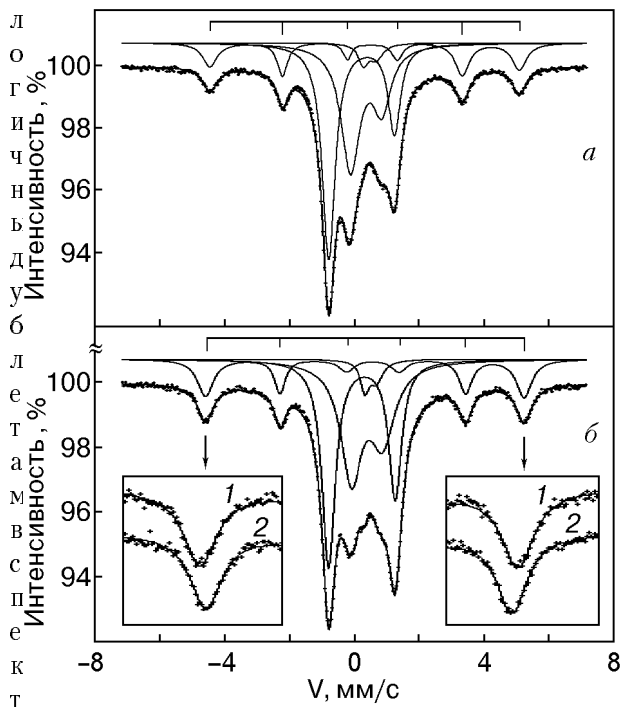


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_{6.3}$: порошок, текстурированный в магнитном поле при 295 К (а); нетекстурированный порошок при 290 К (б). На вставках – первая и шестая линии секстиплета в темноте (1) и при освещении (2). Показано разложение спектров в модели трех квадрупольных дублетов и магнитного секстиплета.

Р
а
зцов с $6 + \delta > 6,5$ [6].

Для идентификации секстиплета были проведены мессбауэровские измерения на текстурированных в магнитном поле образцах. Известно [6], что мелкодисперсный порошок $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$ в вязком наполнителе приобретает в магнитном поле текстуру цилиндрического типа, при этом ось c кристаллитов ориентируется параллельно внешнему полю. В случае, когда эффективное магнитное (в дальнейшем – эффективное или сверхтонкое) поле на ядре ориентировано равновероятно относительно направления γ -квантов (нетекстурированный образец), реализуется отношение площадей компонент секстиплета 3:2:1:1:2:3 [7] (рис. 1, б). Когда эффективное поле на ядре направлено под углом 90° к направлению γ -квантов, то отношение площадей должно быть 3:4:1:1:4:3 [7]. К этому отношению близки площади компонент секстиплета в текстурированном образце (рис. 1, а), когда ось c в эксперименте параллельна направлению γ -квантов, следовательно, магнитные моменты антиферромагнитно упорядоченных атомов железа лежат в плоскости (аб).

Результаты измерений при температурах 260–300 К обработаны по методике [8] (при этих температурах квадрупольное расщепление практически не меняется по сравнению с магнитным расщеплением). Нами установлено, что для данной позиции V_{ZZ} -компонента тензора градиента электрического поля (ГЭП) положительна и параллельна c . Параметр асимметрии тензора ГЭП $\eta \sim 0,2$. Следовательно, данная позиция соответствует ^{57}Fe , замещающему $\text{Cu}(2)$. Это совпадает с результатами работ [4,5].

Энергия электрического квадрупольного взаимодействия на порядок меньше энергии магнитодипольного взаимодействия, параметр асимметрии ГЭП мал, поэтому схема уровней хорошо описывается формулой для аксиально симметричного ГЭП с осью симметрии, направленной под углом 90° к магнитной оси [7]:

$$E_{mQ} = -g_I \mu_n H_n m_I - (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{eQ V_{ZZ}}{8},$$

где g_I – ядерное гиромангнитное отношение для данного уровня ядра; μ_n – ядерный магнетон; H_n – эффективное поле на ядре; $m_I = I, (I-1), \dots, -I$ (I – спин ядра, $I_g = 1/2$ для основного состояния, $I_g = 3/2$ для возбужденного); Q – квадрупольный момент ядра; V_{ZZ} – компонента тензора ГЭП. Расстояние между линиями в секстиплете позволяет рассчитать значение эффективного поля на ядре и величину квадрупольного расщепления.

Обнаружено, что при освещении в образце $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_{6.3}$ уменьшается расщепление секстиплета, следовательно, уменьшается эффективное поле на ядрах ^{57}Fe в позиции $\text{Cu}(2)$. На вставках рис. 1, б показано

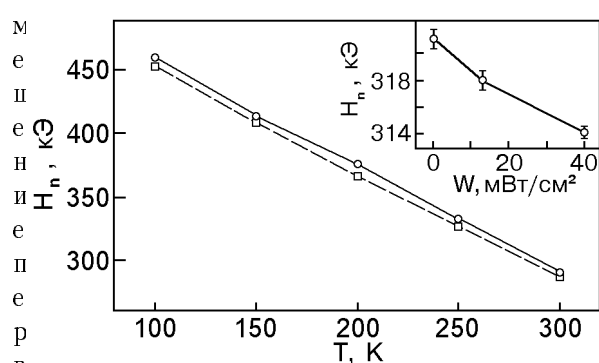


Рис. 2. Температурная зависимость величины эффективного поля на ядрах ^{57}Fe в позиции $\text{Cu}(2)$ для образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_{6.3}$ в темноте (\circ , сплошная линия) и при освещении He-Ne лазером (\square , пунктир). На вставке – зависимость величины эффективного поля при 273 К от плотности потока светового излучения, падающего на образец.

той линий секстиплета под действием освещения. На рис. 2 представлена температурная зависимость величины эффективного поля на ядре в интервале от 100 до 300 К. Приведена величина поля для образцов в темноте и освещенных образцов при плотности светового потока 13 мВт/см^2 . Расщепление секстиплета при непрерывном освещении в течение трех суток не изменяется. Установлено, что увеличение плотности потока светового излучения, падающего на образец, вызывает дальнейшее уменьшение величины эффективного поля на ядре (рис. 2, вставка).

Изменение величины эффективного поля, определяемое по сдвигу линий, происходит в течение часа. Об этом свидетельствует отсутствие уширения линий при накоплении спектра в первые часы после включения освещения. Более того, уменьшение магнитного расщепления при освещении сопровождается уменьшением ширины линий секстиплета. Так, средние значения ширин этих линий зависят от плотности светового потока следующим образом: $0,50 \text{ мм/с}$ — в темноте, $0,48 \text{ мм/с}$ — при 13 мВт/см^2 , $0,47 \text{ мм/с}$ — при 40 мВт/см^2 . Следовательно, эффективное поле на ядрах железа в этой позиции уменьшается во всем объеме кристаллита, в то время как глубина проникновения света порядка длины волны. Это указывает на наличие миграции фотоиндуцированных возбуждений по объему кристаллита.

Измерения после выключения освещения показали, что эффект носит обратимый характер. В отличие от замороженной фотопроводимости [9], когда при низких температурах эффект сохраняется на протяжении нескольких суток, значение величины сверхтонкого поля на ядрах железа в позиции Cu(2) восстанавливается быстрее, чем за час.

Предположим, что механизм уменьшения эффективного поля на ядрах ^{57}Fe , происходящего при освещении, подобен механизму, предлагаемому для объяснения замороженной фотопроводимости. Как принято считать [1,9,10], под действием света рождаются электронно-дырочные пары в плоскости CuO_2 . Электроны переносятся и локализуются в цепочках CuO_x , а дырочные носители заряда в плоскости CuO_2 повышают проводимость соединения. Именно благодаря локализации электронов на ловушках в цепочках CuO_x происходит долгоживущее упорядочение кислорода в цепочках, удлинение цепочек [11–13], фотостимулированное разделение образца на области тетра- и орто-

фаз [14] и повышение T_c , связанное с формированием в плоскости CuO_2 вторичного потенциального рельефа [13], создаваемого зарядами цепочек CuO_x . Мы полагаем, что фотовозбуждаются электроны, участвующие в косвенном обменном взаимодействии, которое приводит к антиферромагнитному упорядочению атомных моментов в Cu(2) позициях. Следовательно, уменьшение количества этих электронов приводит к уменьшению параметра обменного взаимодействия, что уменьшает намагниченность подрешеток, температуру Нееля и проявляется в уменьшении сверхтонкого поля на ядре. Таким образом, по-видимому, изменение сверхтонкого поля на ядре пропорционально изменению концентрации дырок.

Полагая, что малое уменьшение изомерного сдвига секстиплета при освещении обусловлено эффектом Доплера второго порядка, получаем величину нагрева равную $1,3 \text{ К}$. Квадрупольное расщепление секстиплета в исследованном диапазоне температур практически постоянно в темноте и при освещении ($eQ V_{ZZ} / 2 = (0,50 \pm 0,04) \text{ мм/с}$). Относительная площадь секстиплета при освещении не изменяется. Отсюда следует, что фотооблучение не создает долговременных локальных искажений кристаллической структуры в ближайших координационных сферах этих ядер железа, иначе в спектре появлялись бы новые линии. Таким образом, можно сделать вывод, что фотоиндуцированные дырки равномерно распределяются по объему кристалла и время их локализации на ядрах ^{57}Fe в позиции Cu(2) меньше 10^{-7} с (время жизни ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии). Итак, влияние освещения на ^{57}Fe в позиции Cu(2) проявляется только в уменьшении эффективного поля на ядре. Отметим, что наблюдаемое уменьшение магнитного расщепления при освещении эквивалентно нагреву на $8,5\text{--}11 \text{ К}$, т.е. значительно превышает реальный нагрев, составляющий всего лишь $1,1 \text{ К}$.

Ширина линий секстиплета при освещении уменьшается. Причем ширина линий тем меньше, чем больше интенсивность облучения. Поскольку фотоэффект происходит только в тонком поверхностном слое, остается допустить, что электронно-дырочные пары мигрируют по объему кристаллита на глубину порядка 5 мкм . В противном случае в мессбауэровском спектре наблюдалась бы суперпозиция секстиплетов с различными величинами расщепления, что приводило бы к наблюдаемому уширению линий. Средние значения ширин линий секстиплета

(0,50 мм/с) больше типичных значений, например, для металлического железа оно равно 0,21 мм/с. Наиболее вероятная причина такого уширения линий для Cu(2) позиций — разброс локальных полей, обусловленный неоднородным распределением кислородных вакансий в цепочках CuO_x . Следовательно, уменьшение ширины линий под действием облучения уместно связать с перераспределением кислорода в цепочках, которое уменьшает количество неэквивалентных позиций.

Практически линейная зависимость величины сверхтонкого поля от плотности потока светового облучения (рис. 2, вставка) свидетельствует о наличии большого числа незанятых электронных ловушек, что при данных уровнях освещенности приводит к линейной зависимости концентрации дырок от количества падающих фотонов в единицу времени. При увеличении освещенности, когда концентрация дырок будет существенно превышать число ловушек, эта зависимость должна быть сублинейной [15].

На рис. 2 видно, что уменьшение величины сверхтонкого поля в интервале температур 100–300 К, вызванное фотооблучением, постоянно в пределах ошибки измерения. Следовательно, относительное фотоиндуцированное изменение поля на ядре $(\Delta H_n / H_n)$ убывает с понижением температуры. Поэтому можно сделать вывод, что термоактивационный процесс высвобождения локализованных электронов с понижением температуры замедляется. С другой стороны, после выключения света значение поля на ядре при 100 К восстанавливается до исходного значения примерно за час (характерное время накопления мессбауэровского спектра). Энергия связи электрона на ловушке порядка 100 К, исходя из результатов работы [6], в которой ниже 100 К наблюдалось заметное отклонение температурной зависимости площади спектра от кривой Дебая — Валлера.

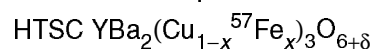
Таким образом, мы приходим к выводу, что фотоиндуцированное изменение концентрации дырок носит обратимый характер. Следовательно, если эффект замороженной фотопроводимости существует в образцах данного состава, то он, по-видимому, связан с увеличением длины свободного пробега носителей, обусловленном упорядочением кислорода в цепочках.

Итак, мессбауэровские исследования влияния фотооблучения на образец ВТСП показывают, что эффективное поле сверхтонкого

взаимодействия в позициях Cu(2) убывает пропорционально освещенности, что связано с уменьшением обменного взаимодействия, обусловленного увеличением концентрации дырок. В интервале 100–300 К эффект обратим — концентрация дырок после выключения освещения восстанавливается в течение часа. Обнаружено уменьшение ширины линий мессбауэровского спектра под действием облучения, что связано с упорядочением кислородных вакансий и удлинением цепочек CuO_x . Упорядочение кислородного распределения, по-видимому, приводит к увеличению длины свободного пробега носителей, что может вызывать эффект замороженной фотопроводимости.

1. G. Yu and A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys.* **B7**, 3751 (1993).
2. P. Boolchand and D. McDaniel, *Hyperfine Interact.* **72**, 125 (1992).
3. I. Felner and I. Nowic, *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 121 (1995).
4. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, В. Г. Терзиев, *ЖЭТФ* **102**, 1615 (1992).
5. S. Nasu, H. Kitagawa, M. Yoshida, Y. Oda, K. Ueda, T. Kohara, T. Shindjo, K. Asayama, and F. E. Fujita, *Hyperfine Interact.* **55**, 1355 (1990).
6. В. В. Еременко, Д. В. Лукашев, К. М. Мацневский, В. Л. Пономарчук, *ФНТ* **22**, 1383 (1996).
7. Г. Вертхейм, *Эффект Мессбауэра*, Мир, Москва (1966).
8. W. Kundig, *Nucl. Instrum. Meth.* **48**, 219 (1967).
9. V. I. Kudinov, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, and E. Lahderanta, *Phys. Lett.* **A151**, 358 (1990).
10. G. Yu, H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, E. M. McCarron, Lin Cong, G. C. Spalding, C. A. Nordman, and A. M. Goldman, *Phys. Rev.* **B45**, 4964 (1992).
11. E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman, and I. K. Shuller, *Phys. Rev.* **B49**, 3675 (1994).
12. D. Lederman, J. Hasen, I. K. Shuller, E. Osquiguil, and Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 652 (1994).
13. V. V. Eremenko, I. S. Kachur, V. G. Piryatinskaya, A. M. Ratner, and V. V. Shapiro, *Physica* **C262**, 54 (1996).
14. T. A. Tyson, J. F. Federici, D. Chew, A. R. Bishop, L. Furenlid, and W. Savin, W. Wilber, *Physica* **C292**, 163(1997).
15. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).

Mössbauer detection of photoinduced effects in



V. V. Eremenko, D. V. Lukashov, and
V. L. Ponomarchuk

A photoinduced change of the effective magnetic field on the ^{57}Fe nuclei in the Cu(2) site is found by the Mössbauer effect method in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}^{57}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_{6.3}$. In the temperature range

100–300 K the effect is reversible during the time shorter than several hours.