Физика низких температур, 1995, т. 21, №3, с. 265–269 УДК 538.945

Влияние примеси железа на сверхпроводящие свойства висмутовых ВТСП керамик

С. В. Коростин, Ю. В. Пермяков

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Россия, 141570, Московская обл., Солнечногорский р-н, Менделеево.

Е. Ф. Макаров

Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН Россия, 117977, г. Москва, ул. Косыгина, 4

Статья поступила в редакцию 27 июня 1994 г., после переработки 5 октября 1994 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии и измерениями магнитной восприимчивости исследовано влияние примесного железа на сверхпроводимость висмутовых ВТСП керамик. Показано, что железо распределяется по трем позициям. Установлены эти позиции и предел растворимости железа в матрице ВТСП. На основании полученных данных предполагается, что причиной разрушения внутригранульной сверхпроводимости в ВТСП с парамагнитными примесями является эффект Кондо. Проведено сравнение результатов, полученных в эксперименте и следующих из теории эффекта Кондо для сверхпроводников.

Методом мессбауерівської спектроскопії та вимірюваннями магнітної сприйнятливості досліджено вплив домішкового заліза на надпровідність вісмутових ВТНП керамік. Показано, що залізо розподіляється по трьом позиціям. Встановлено ці позиції та межу розчинності заліза в матриці ВТНП. На підставі одержаних даних припущено, що причиною зруйнування внутрішньогранульної надпровідності в ВТНП з парамагнітними домішками є ефект Кондо. Проведено порівняння результатів, одержаних в експерименті та з теорії Кондо для надпровідників.

Парамагнитные примеси оказывают существенно более слабое влияние на сверхпроводимость в высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП), чем в низкотемпературных, классических. Разрушение сверхпроводящего состояния в низкотемпературных сверхпроводниках происходит при концентрациях парамагнитной примеси меньших 6% [1], тогда как ВТСП допускают концентрации свыше 10% [2].

Исследованиями ВТСП типа 123, допированных железом, было выяснено, что значительная часть примеси концентрируется в несверхпроводящих цепочках CuO [2]. Это, однако, не объясняет высокую устойчивость сверхпроводящих свойств по отношению к введению парамагнитных примесей в висмутовые и таллиевые системы, в которых такие цепочки отсутствуют.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма влияния парамагнитных примесей, внедренных непосредственно в плоскости CuO_2, на сверхпроводимость ВТСП. С этой целью проводились магнитные и гамма-резонансные (мессбауэровские) исследования висмутовых ВТСП керамик типа 2212, допированных железом.

Образцы с номинальным составом $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_{4(1-x)}Fe_{4x}O_y$ приготовлялись по стандартной твердофазной порошковой технологии. Исходные компоненты Bi_2O_3, $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO и Fe_2O_3 с содержанием ^{57}Fe до 90% смешивались в требуемой пропорции. Из смеси прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Синтез проходил при температуре 820 °C на воздухе в течение 65 ч с неоднократным промежуточным перетиранием образцов. Спекание длилось 60 ч на воздухе при температуре 830 °C. На последней стадии таблетки охлаждались до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч. Были синтезированы образцы с концентрациями железа от 1 до 10 % относительно меди ($x = 0{,}01; 0{,}03; 0{,}10$).

Полученные образцы, по данным рентгеноструктурного анализа, имели ромбическую структуру и были однофазными, за исключением образца с $x = 0{,}10$, в котором обнаружено присутствие примесей CuO, Ca_2CuO_3 и $Bi_2Sr_2CuO_y$ при пороге обнаружения 2 %. Параметры решетки без учета сверхструктуры и объем V элементарной ячейки приведены в табл. 1.

Измерения действительной части магнитной восприимчивости χ' проводились с помощью моста Хартшорна на частоте 290 Гц с амплитудой поля 2 мЭ в диапазоне температур 15–295 K.

© С. В. Коростин, Ю. В. Пермяков, Е. Ф. Макаров, 1995

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_{4(1-x)}Fe_{4x}O_y$

x	$a = b$, Å	c, Å	V, Å^3
0	5,412	30,624	896,969
0,01	5,403	30,614	893,694
0,03	5,400	30,624	892,995
0,10	5,406	30,590	893,988

Гамма-резонансные (ГР) измерения проводились на спектрометре, в котором лазерный интерферометр использован не только для калибровки скоростной шкалы, но и для задания и стабилизации скорости движения источника гамма-квантов. Использовались мессбауэровские источники ^{57}Co в матрицах хрома и родия. Массовые толщины образцов составляли 17 мг/ см^2 для образцов с $x = 0{,}03$ и 0,10; 25,5 мг/ см^2 — для образца с $x = 0{,}01$. Температура образцов варьировалась в диапазоне 2,5–295 K. Все значения изомерных сдвигов (ИС) приводятся относительно α-Fe.

Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ представлены на рис. 1. Все зависимости имели четко выраженный двухступенчатый характер. Известно, что переход, лежащий в области более высоких температур, соответствует переходу в сверхпроводящее состояние гранул керамики (внутригранульная критическая температура T_g) , а низкотемпературный переход — установлению фазовой когерентности во всем образце через слабые связи между гранулами (джозефсоновская температура T_J) [3]. Значения внутригранульной T_g и джозефсоновской T_J температур определялись по точкам на кривых $\chi'(T)$ с максимальной производной $d\chi'/dT$. Значения T_g и T_J приведены в табл. 2.

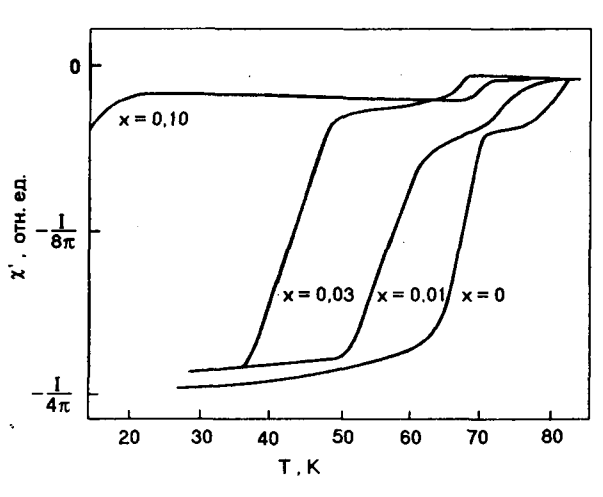

Рис. 1. Температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\chi'(T)$ для образцов $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_{4(1-x)}Fe_{4x}O_y$.

Таблица 2

Значения концентраций железа в примеси C_{im} в поверхностных слоях гранул C_{25} , объеме гранул C_4 ; значения джозефсоновских T_J , внутригранульных экспериментальных T_g и вычисленных по уравнению (1) T_g^t значений критических температур

x	C_{im}, %	C_{25}, %	C_4, %	T_J, K	T_g, K	T_g^t, K
0				67	80	
0,01	0,1	0,2	0,7	58	72	75
0,03	0,6	1,2	1,2	44	66	65
0,10	2	7	1	15	70	71

Из табл. 2 видно, что T_J монотонно падает с ростом x; T_g зависит от x заметно слабее, чем T_J . Более того, внутригранульная температура T_g образца с $x = 0{,}10$ выше, чем для образца с $x = 0{,}03$. Из этих особенностей поведения T_g и T_J можно сделать вывод о распределении вводимого железа по крайней мере по двум позициям: в объеме и на поверхности гранул. Поверхностное железо понижает «качество» слабых связей между гранулами и сильно сдвигает температуру джозефсоновского перехода T_J в более низкую область температур. Железо, занявшее позиции в объеме гранул, влияет на температуру внутригранульного перехода T_g. Известно, что железо при замещении меди в ВТСП уменьшает объем элементарной ячейки, поскольку ионный радиус железа меньше радиуса меди [4]. Из табл. 1 видно, что объем ячейки V образца с $x = 0{,}10$ больше, чем образца с $x = 0{,}03$. Это позволяет предположить, что уменьшение V связано с железом, замещающим медь внутри гранул. Сравнивая зависимости $V(x)$ и $T_g(x)$ из табл. 1 и 2, можно заключить, что существует предел растворимости железа в объеме гранул.

Мессбауэровский спектр одного из образцов с $x = 0{,}10$ представлен на рис. 2. Такой вид спектра характерен для всех образцов с $x = 0{,}01$; 0,03; 0,10 в температурном диапазоне 25–295 K. В первом приближении спектр может быть аппроксимирован как минимум двумя дублетами. Обработка в таком приближении дала следующие параметры для первого малоинтенсивного дублета: изомерный сдвиг составляет 0,245 мм/с; квадрупольное расщепление $1/2\,(e^2qQ)$ составляет 0,7–0,8 мм/с; ширина линии Г составляет 0,5 мм/с. Площадь этого дублета колебалась от 15 до 20 % от общей площади спектра в разных образцах и не зависела

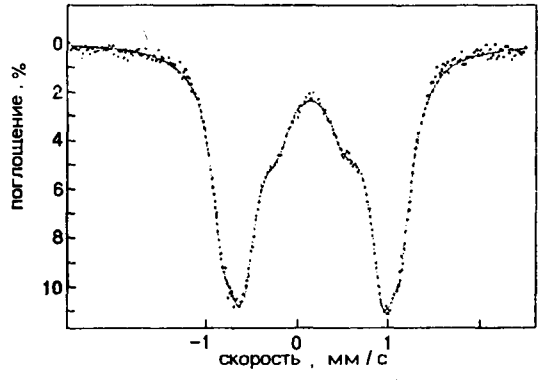

Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца с $x = 0{,}10$ при $T = 295$ K.

от x. Для второго интенсивного дублета ИС составляет 0,26 мм/с; $1/2\,(e^2qQ)$ составляет 1,7 мм/с и Г составляет 0,42 мм/с.

Анализ линий второго, более интенсивного дублета, показывает, что левая линия шире правой на 0,04 мм/с и меньше по амплитуде. Асимметрия в амплитудах может быть следствием текстурирования образцов, но текстурирование не объясняет асимметрии в ширинах линий. Объяснить уширение линий интенсивного дублета наличием релаксационных сверхтонких взаимодействий не позволяет температурная динамика ГР спектров, поскольку до 25 K вид спектров не менялся. Из площадей этого дублета была оценена эффективная толщина образца C_a в пределах 0,5–1,2. В этом случае при ширине линии используемого нами источника 0,103 мм/с ширины экспериментальных линий должны быть порядка 0,23 мм/с. Например, в α-Fe ширины внутренних линий равны 0,225 мм/с при C_a равном 0,9. Таким образом, второй, более интенсивный дублет, должен быть представлен как суперпозиция линий от набора различных, достаточно близких состояний железа. Моделирование разложением этого дублета на два показало две практически равновероятные возможности. Первая — дублеты с примерно равными расщеплениями 1,7 мм/с, но различными изомерными сдвигами: 0,17 и 0,37 мм/с. Вторая возможность — дублеты с примерно одинаковыми сдвигами 0,26–0,27 мм/с, но различными расщеплениями: 1,9 и 1,5 мм/с. Однако ширины линий в обоих случаях (~ 0,33 мм/с) все равно велики для C_a порядка единицы. Обработка возрастающим числом дублетов уменьшает ширины линий. Так например, результаты обработки четырьмя дублетами следующие: квадрупольные расщепления 2,06; 1,78; 1,61; 1,43 мм/с при изомерных сдвигах 0,26–0,28 мм/с и ширинах линий 0,26 мм/с.

Можно предположить, что малоинтенсивный дублет связан с наличием примесных фаз, образовывать которые на поверхности образца склонны висмутовые ВТСП [5]. По-видимому, эти фазы находятся в мелкодисперсном состоянии, поскольку не видны на рентгенограммах. Большую ширину линий этого дублета можно объяснить различием примесных фаз и разбросом по размерам их частиц. В пользу такого вывода говорят и результаты работы [6], выполненной на монокристалле висмутового ВТСП, показавшие, что относительная интенсивность линий малоинтенсивного дублета не зависит от угловой ориентации монокристалла. С другой стороны, для основного интенсивного дублета имеет место согласующаяся с теорией угловая зависимость относительных интенсивностей линий. Это говорит о том, что интенсивный дублет связан с железом, внедренным в основную структуру ВТСП, в которой Fe замещает медь в плоскостях CuO_2. При этом атомы железа могут иметь различные окружения из-за кислородных вакансий и нестехиометрии по стронцию и кальцию, характерных для висмутовых ВТСП [7].

При температурах ниже 25 K в мессбауэровских спектрах всех образцов начинает проявляться магнитная сверхтонкая структура (СТС), положение линий которой не зависит от x. Для образца с $x = 0{,}10$ при температуре 4,2 K практически весь интенсивный дублет, как показали дополнительные исследования, распадался на отдельные линии магнитной СТС с ширинами Г = 1,6 мм/с (рис. 3). В спектрах образцов с $x = 0{,}03$ и $x = 0{,}01$ при температуре 4,2 K наблюдался лишь частичный переход интенсивного дублета в линии магнитной СТС (рис. 3). Другая часть этого дублета начинает переходить в линии магнитной СТС при температуре

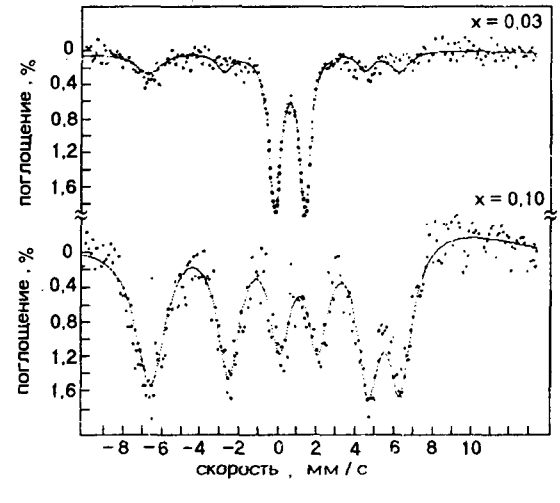

Рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов $Bi_4Sr_3Ca_3Cu_{4(1-x)}Fe_{4x}O_y$ при $T = 4{,}2$ K.

4,0 К и полностью расщепляется при 2,5 К. Величина магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в образце с $x = 0{,}10$ при 4,2 К и в образцах с $x = 0{,}03$ и 0,01 при 2,5 К составляла 435 кЭ (по положениям спектральных линий), что характерно для высокоспинового состояния $S = 2$.

Таким образом, на основании ГР измерений можно сделать вывод о трех позициях, занимаемых железом в керамике: в примесных фазах на поверхности образца; в позициях, дающих магнитную СТС при 25 К, и в позициях, дающих магнитную СТС ниже 4 К. Концентрации железа в различных позициях можно оценить по соотношению площадей дублетов при комнатной температуре и по зависимости суммарной площади дублетов от температуры при переходе через температуру 25 К. Значения концентраций железа в примесных фазах (C_{im}) в позициях, дающих магнитную СТС при 25 К (C_{25}), и в позициях, дающих магнитную СТС при 4 К (C_4), приведены в табл. 2. Видно, что концентрация C_{25} железа в позициях, дающих магнитную СТС при 25 К, возрастает с ростом x. С другой стороны, концентрация C_4 железа в позициях, дающих магнитную СТС при 4 К, не превышает 1,2 % при всех x. Более того, концентрация C_4 в образце с $x = 0{,}10$ меньше, чем в образце с $x = 0{,}03$.

Сравнивая эти результаты с результатами измерений магнитной восприимчивости и параметров элементарной ячейки (табл. 1 и 2), можно сделать вывод, что магнитную СТС при 25 К дает железо на поверхности, а при 4 К — в объеме гранул. Ограниченность значений концентрации C_4 подтверждает сделанное ранее предположение о пределе растворимости железа в объеме гранул. По результатам наших измерений, его величина не превышает 1,5 %. В работе [8] ранее установлено существование предела растворимости железа в объеме гранул висмутовых ВТСП керамик на уровне 3 %.

Если предположить, что поверхностное железо концентрируется в слоях гранул с нормальной проводимостью, то можно обусловить причину появления магнитной СТС в спектрах при 25 К установлением корреляций между спинами ионов железа через электроны проводимости. Ранее в работе [9] появление магнитной СТС при 25 К объяснялось наличием суперпарамагнетизма. Но в этом случае температуры появления этой СТС для образцов с различными концентрациями C_{25} должны быть различными, что не наблюдалось.

Внутригранульное железо распределяется в плоскостях CuO_2. Для подтверждения этого предположения была сделана оценка параметров локального поля СТС. Если тензор градиента электрического поля (ГЭП) выбран в общем виде, а направление магнитного поля произвольно, то можно воспользоваться методикой расчета, приведенной в работе [10]. По положениям линий магнитной СТС были получены значения параметра асимметрии тензора ГЭП $\eta = 0{,}25 \pm 0{,}15$ и $1/2\,|e^2qQ|(1 + \eta/3)^{1/2} = 1{,}6 \pm 0{,}4$ мм/с, а азимутальный φ и полярный θ углы ориентации магнитного поля в системе главных осей тензора ГЭП оказались ограничены значениями $0 \le \varphi \le 23°$ и $0 \le \theta \le 90°$. Учитывая относительно небольшую точность определения положения линий магнитной СТС, можно считать, что тензор ГЭП имеет симметрию, близкую к аксиальной. Это подтверждает предположение о пирамидальном окружении кислородом ионов железа в плоскостях CuO_2.

Атомы железа, лежащие в сверхпроводящих плоскостях CuO_2, могут непосредственно взаимодействовать с дырками — носителями электрического заряда. Для выяснения механизма взаимодействия дырок и примесных атомов необходимо выяснить причину появления в мессбауэровских спектрах при температурах ниже 4 К магнитной СТС, обусловленной внутригранульным железом. Можно предположить установление дальнего магнитного порядка в подсистеме атомов железа. Однако в силу малой длины когерентности в висмутовых ВТСП сосуществование дальнего магнитного порядка со сверхпроводимостью предствляется маловероятным. Другое предположение — установление дальнего порядка посредством РККИ взаимодействия. В этом случае температура Кюри (в нашем случае — температура появления магнитной СТС, 4 К) должна зависеть от концентрации примеси, что не наблюдается. По нашему мнению, причиной появления магнитной СТС в спектрах при 4 К может быть образование локализованного спинового дырочного состояния вблизи примеси по механизму Кондо. Образующееся локализованное состояние увеличивает обменное взаимодействие между дырками и примесью, что приводит к увеличению времени релаксации. Температурой Кондо можно считать температуру появления магнитной СТС в спектрах — 4 К. Из теории эффекта Кондо в классических сверхпроводниках известно уравнение, описывающее уменьшение температуры перехода в зависимости от концентрации примеси [11]. В наших обозначениях оно выглядит следующим образом:

$$T_g^0 - T_g = \frac{C_4}{8N_F k} \frac{\pi^2(S + 0{,}5)^2}{[\ln(T_K/T_g^0) - 2{,}5]^2 + \pi^2(S + 0{,}5)^2}, \quad (1)$$

где T_g^0 — внутригранульная температура образца с $x = 0$; T_K — температура Кондо; S — спин при-

меси; N_F — плотность состояний на уровне Ферми в недопированном образце (в образце с $x = 0$); k — постоянная Больцмана. Отметим, что уравнение (1) получено без предположений конкретной природы спаривания для малых концентраций примеси. Из уравнения (1) видно, что отношения различных концентраций C_4 должны быть равны отношениям сдвигов температуры перехода $(T_g^0 - T_g)$. Результаты сравнения отношений концентраций внутригранульного железа $C_4(1)/C_4(2)$ для различных образцов 1, 2 и соответствующих им экспериментальных значений сдвигов внутригранульных температур приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение отношений концентраций C_4 и соответствующих сдвигов внутригранульных температур $T_g^0 - T_g$

$C_4(1)/C_4(2)$	$(T_g^0 - T_g)_1/(T_g^0 - T_g)_2$
1/1,2 = 0,8	10/14 = 0,7
1,2/0,7 = 1,7	14/8 = 1,7
1/0,7 = 1,4	10/8 = 1,2

Видно, что имеет место соответствие экспериментальных и теоретических результатов. Поскольку все параметры уравнения (1), кроме плотности состояний N_F, могут быть получены из проведенных исследований, то возможно провести абсолютное сравнение экспериментальных и теоретических результатов. Плотность состояний на уровне Ферми в висмутовых ВТСП принята нами равной 1 эВ$^{-1}$ на основании работы [12]. Вычисленные по уравнению (1) значения внутригранульных температур T_g^t представлены в табл. 2. Видно, что и в этом случае имеет место соответствие экспериментальных и теоретических значений внутригранульных температур.

Таким образом, в результате выполнения работы получены следующие результаты.

При допировании висмутовых ВТСП керамик железо занимает три позиции: в примеси на поверхности образца, на поверхности гранул и в объеме гранул. Получены количественные характеристики распределения введенного железа по этим позициям.

Существует предел растворимости железа в объеме гранул. Значение этого предела приблизительно 1,5 %.

В висмутовых ВТСП, допированных железом, существует эффект Кондо, который является причиной уменьшения температуры сверхпроводящего перехода с повышением концентрации примеси.

1. Г. Буккель, *Сверхпроводимость*, Мир, Москва (1975).
2. Д. Т. Макерт, Я. Дамчаул, М. Б. Мейпл, в сб.: *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, Б. Гинзбург (ред.), Мир, Москва (1990).
3. А. М. Долгин, И. Ф. Кисляк, В. И. Доценко, И. Ф. Кононюк, Л. В. Махнач, *ФНТ* **17**, 481 (1991).
4. M. Mehbod, E. Vanlathem, R. Deltour, P. H. Duvigneaud, and P. Wyder, *J. Less-Common Metals* 164–165, 536 (1990).
5. S. Thomas, P. M. A. Sherwood, N. Singh, A. Al-Sraif, and M. J. O'Shea, *Phys. Rev.* **B39**, 6640 (1989).
6. H. Micklitz, W. Zimmermann, V. Moshalkov, and L. Leonjuk, *Solid State Commun.* **75**, 995 (1990).
7. O. Eibl, *Physica* **C175**, 419 (1991).
8. T. Kanai, T. Kamo, and S. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L551 (1989).
9. Б. Г. Земсков, А. Н. Мартынюк, Ю. В. Пермяков, Н. С. Заугольникова, А. А. Артемова, *СФХТ* **3**, 973 (1990).
10. С. В. Карягин, *ФТТ* **8**, 493 (1966).
11. E. Muller-Hartmann and J. Zittartz, *Z. Physik* **B234**, 58 (1970).
12. Q. Huang, J. F. Zasdzinski, K. E. Gray, and H. Claus, *Phys. Rev.* **B40**, 9366 (1989).

Effect of admixed Fe on superconductivity of HTS bismuth ceramics

S. V. Korostin, Yu. V. Permyakov, and E. F. Makarov

An investigation has been made of the effect of admixed Fe on the superconductivity of HTS bismuth ceramics using the Mössbauer spectroscopy and measuring the magnetic susceptibility. It has been shown that iron is distributed over three positions. These positions and limiting iron dissolubility in HTS matrix have been determined. The data obtained suggest that the Kondo effect is responsible for the degradation of the intragranular superconductivity of high-T_c superconductors with a paramagnetic admixture. A comparison is made between the experimental results and the theoretical ones.