

На правах рукописи

ФРОЛОВ Кирилл Владимирович

**МАГНИТНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДНИКАХ СИСТЕМЫ $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$**

Специальность 01.04.07. - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

МОСКВА 2008

Работа выполнена в Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова Российской академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук
Любутин Игорь Савельевич.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Суздаев Игорь Петрович,

доктор физико-математических наук
Ципенюк Юрий Михайлович.

Ведущая организация:

физический факультет Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится «_____» декабря 2008 г. в _____ ч _____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института кристаллографии

Автореферат разослан «_____» _____ 2008 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) медь-кислородные соединения обладают целым рядом необычных физических свойств, обусловленных как особенностями структуры, так и сложным взаимодействием электронных, спиновых и решёточных степеней свободы. Ввиду сложного характера этих взаимодействий однозначной теоретической интерпретации необычных свойств ВТСП соединений до сих пор не сформулировано. К ним относятся высокое значение температуры сверхпроводящего перехода, существование псевдощели в энергетическом спектре, антиферромагнитное упорядочение в нормальном состоянии при малом легировании, наличие аномалий в температурной зависимости верхнего критического магнитного поля $H_{c2}(T)$ и, собственно, механизм образования сверхпроводящего состояния.

На сегодняшний день предложены и активно развиваются несколько теоретических подходов к пониманию механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Модели, опирающиеся на стандартную модель Бардина-Купера-Шриффера (БКШ) и использующие фононы в качестве основных возбуждений, посредством которых происходит спаривание носителей заряда, по общему мнению, не дают адекватного результата. Среди альтернативных теоретических подходов значительный интерес вызывают модели, предполагающие механизмы спаривания носителей, учитывающие различные варианты спиновых корреляций. С этой точки зрения, существование антиферромагнитного упорядочения ионов меди во всех медь-кислородных ВТСП соединениях, и обнаружение магнитного упорядочения ионов Fe в сверхпроводящем состоянии соединения $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ позволяют рассматривать экспериментальное исследование корреляций и конкуренции между магнетизмом и сверхпроводимостью с применением магниточувствительных методов одним из самых актуальных, интригующих и результативных направлений.

Цель работы состоит в комплексном исследовании ВТСП соединений системы $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_y$ ядерными методами дифракции нейтронов, мессбауэровской спектроскопии и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов для получения информации о корреляциях между сверхпроводимостью и магнетизмом и этих материалах. На основе полученных в данной работе результатов и литературных данных изучить структурные, электронные и магнитные фазовые переходы в системе $YBa_2Cu_3O_y$ (ВТСП фаза типа 1-2-3) при анионном и катионном допировании для выяснения особенностей спиновых корреляций в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Для достижения этих целей необходимо было **решить следующие задачи:**

1. Методом нейтронной дифракции выполнить исследования серии образцов ВТСП соединений $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_y$ при различных концентрациях кислорода и примесных ионов железа. Провести анализ результатов с целью уточнения структурных позиций ионов железа и для выявления возможности

существования дальнего магнитного порядка в сверхпроводящем и нормальном состояниях соединений $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$.

2. Методом мессбауэровской спектроскопии (ядра ^{57}Fe) выполнить исследования серии образцов ВТСП соединений $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ с различной концентрацией кислорода и примесного железа, при различных температурах. Провести анализ результатов мессбауэровских измерений для выявления структурных и магнитных фазовых переходов в ВТСП соединении $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ и определения природы и типа возникающих магнитных упорядочений.

3. Методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов провести исследования серии образцов ВТСП соединения $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$, для различных концентраций кислорода и примесного железа, при различных температурах.

4. Провести сравнительный анализ результатов нейтронных и мессбауэровских измерений для уточнения природы и типа возникающих магнитных упорядочений и определения характерного масштаба спиновых корреляций в ВТСП соединениях системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$.

5. На основе проведённого анализа экспериментальных результатов сделать выводы о характере спиновых корреляций в сверхпроводящем соединении 1-2-3, сформулировать предположения о возможной роли спиновых корреляций в формировании механизма высокотемпературной сверхпроводимости.

Научная новизна работы состоит в комплексном применении трёх ядерных магниточувствительных экспериментальных методик для исследования ВТСП соединений в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при анионном и катионном допировании. Отличительной особенностью методов мессбауэровской спектроскопии и нейтронной дифракции при исследовании ВТСП материалов является возможность получения "магнитной" информации без приложения внешнего магнитного поля, разрушающего сверхпроводимость. Это позволило изучить магнитные и электронные превращения в интервале температур 1.68 К – 500 К и получить новые данные об особенностях сосуществования сверхпроводящего состояния и магнитного упорядочения атомов примесного железа в медной подрешетке сверхпроводника. Определены характерные масштабы спиновых корреляций в ВТСП соединениях $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ в сверхпроводящем и несверхпроводящем состояниях. Получены дополнительные экспериментальные указания на возможное участие спиновых корреляций в осуществлении механизма сверхпроводящего спаривания носителей и формировании сверхпроводящего состояния.

Практическая значимость: полученные в работе результаты важны в первую очередь для более полного понимания физической природы явления высокотемпературной сверхпроводимости и полезны для выяснения механизмов спаривания носителей и построения полноценной непротиворечивой теории высокотемпературной сверхпроводимости. Это, в

свою очередь, может указать направления в поиске новых ВТСП соединений, в том числе с критической точкой при комнатной температуре и выше. Особенно важно, что исследования спиновых корреляций и магнитных свойств ВТСП соединений (фазы типа 1-2-3 и соединения на основе Bi) представляют громадный интерес при создании магниточувствительных элементов на основе джозефсоновских переходов проводник-сверхпроводник, перспективных для прикладных целей, и спинтронных устройств на основе гетероструктур с чередованием ВТСП слоёв и слоёв с колоссальным магнетосопротивлением.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные и результаты анализа мессбауэровских спектров от ядер ^{57}Fe ВТСП соединений системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ в интервале температур от 1.68 К до 500 К для широкого диапазона концентраций железа и кислорода.

2. Экспериментальные данные, полученные методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в ВТСП соединениях системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ для различных концентраций железа и кислорода в интервале температур от 15 К до 550 К, и результаты их анализа.

3. Обнаружение магнитных состояний и магнитных фазовых переходов в соединениях $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при различных концентрациях железа и кислорода. Описание возможных типов и размерности магнитного упорядочения, возникающих в этих материалах.

4. Оценка характерного масштаба спиновых корреляций в ВТСП соединении $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$. Выводы о возможном участии спиновых корреляций в осуществлении механизма сверхпроводящего спаривания носителей и в формировании сверхпроводящего состояния.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и национальных конференциях (см. [6-11] в списке основных работ).

Публикации и личный вклад автора

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 5 статей и 6 тезисов докладов в материалах международных и национальных конференций. Автор подготовил и исследовал методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe образцы высокотемпературного сверхпроводящего медь-кислородного соединения $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ в широком интервале температур 1.68 – 500 К. Принял участие в подготовке, проведении и анализе результатов нейтронографических экспериментов. Провёл тщательный анализ всех полученных экспериментальных результатов, в том числе с использованием теоретических моделей и в сравнении с известными литературы данными.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Общий объём диссертации – 102 страницы, включая 43 рисунка и 12 таблиц. Список литературы содержит 214 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована цель диссертационной работы и основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Высокотемпературные сверхпроводящие соединения на основе оксидов меди (Литературный обзор).

В первой части обзора проведена систематизация имеющихся литературных данных о структуре и основных физических свойствах медь-кислородных ВТСП материалов. На сегодняшний день синтезировано большое число ВТСП соединений с достаточно высокими температурами сверхпроводящего перехода. Обнаруженные особенности строения медно-оксидных сверхпроводников приводят к высокой анизотропии электронных, в том числе сверхпроводящих свойств, имеющих квазидвумерный характер. Существенное влияние на физические свойства оксидных соединений оказывает изменение состава и структурных параметров в результате изменения содержания кислорода и разнообразных катионных замещений. Одним из наиболее интересных и общих для всех медь-кислородных ВТСП соединений свойств является антиферромагнитное упорядочение почти локализованных спинов на узлах меди в плоскостях CuO_2 в диэлектрической фазе, исчезающее при переходе в сверхпроводящее состояние. По этой причине значительное число работ посвящено исследованию магнитных корреляций, существующих в нормальной и сверхпроводящей фазах ВТСП соединений, в том числе допированных различными магнитными катионами (Fe, Ni, Co). Результаты этих экспериментов однозначно указывают на существование низкоэнергетических спиновых и электронных возбуждений, что, в свою очередь, продолжает поддерживать значительный интерес к теоретическим моделям, рассматривающим спин-флуктуационные механизмы формирования сверхпроводимости.

Далее подробно рассмотрены исследования свойств высокотемпературного сверхпроводящего соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO или фазы 1-2-3), допированного железом. Исследованию этого соединения и различных модификаций на его основе посвящено наибольшее число работ. В частности, значительное число работ посвящено допированию фазы 1-2-3 ионами железа, в том числе изотопом ^{57}Fe . Ядра железа ^{57}Fe являются хорошим надежным зондом магнитного поведения слоев Cu-O, особенно при совместном использовании ядерных магнитно-чувствительных методик нейтронного рассеяния и мессбауэровской спектроскопии.

В ходе подобных экспериментов показано, что в зависимости от концентрации железа и кислорода ионы Fe^{3+} могут занимать позиции в узлах Cu1 и Cu2 с различной кислородной координацией (рис. 1). Обнаружено явление сосуществования сверхпроводящего состояния и магнитного упорядочения ионов железа в обогащённом кислородом соединении $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{y \geq 7}$. Характер фазовых трансформаций магнитного порядка в сверхпроводящем и нормальном состояниях наглядно показывает, что

исследование магнитных состояний в медно-оксидных ВТСП соединениях является актуальной и интригующей задачей прежде всего с точки зрения выяснения природы высокотемпературной сверхпроводимости.

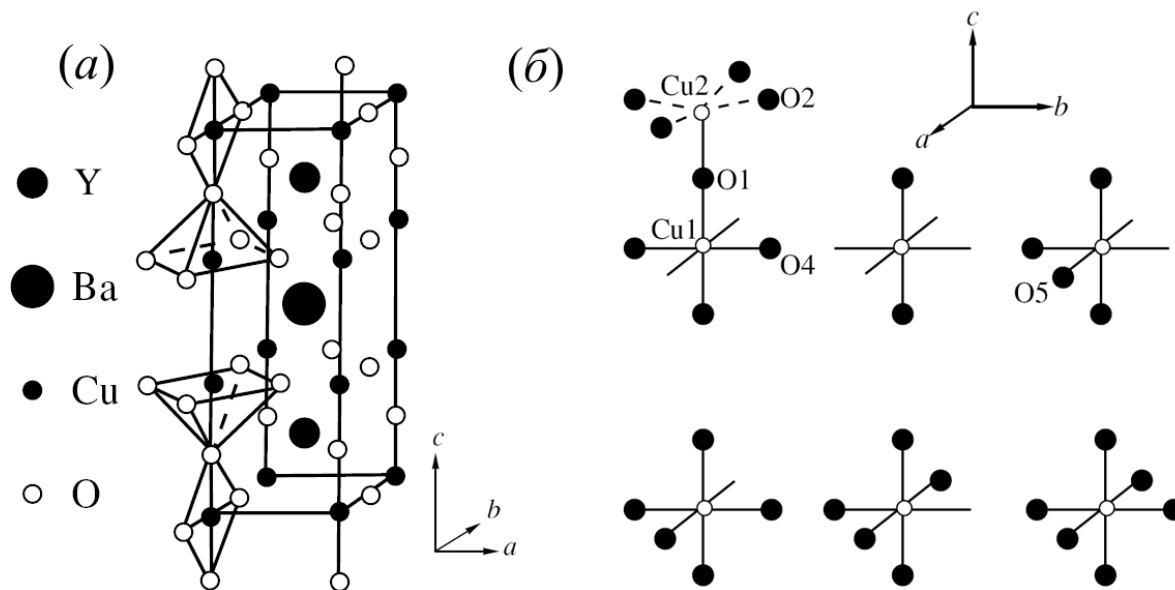


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы $YBa_2Cu_3O_y$ (a) и возможные варианты локального кислородного окружения атомов железа в узлах Cu1 и Cu2 (б).

В последней части главы дан обзор наиболее активно развиваемых в настоящее время теоретических моделей механизма спаривания носителей. Отмечено, что, несмотря на гигантский объём экспериментальных результатов, полученный при исследовании медно-оксидных ВТСП, адекватной теории, корректно описывающей всё многообразие наблюдаемых эффектов до настоящего момента не создано. В заключении обосновано использование магнитно-чувствительных экспериментальных методов для изучения спиновых корреляций и магнитных состояний в высокотемпературных сверхпроводниках.

Глава 2. Приготовление образцов и экспериментальные методики исследования ВТСП системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$.

Для проведения электрофизических, нейтронографических и мессбауэровских экспериментов по известной керамической технологии были изготовлены две серии образцов фазы 1-2-3, в которых часть ионов меди замещалась ионами железа [1]. Для повышения эффективности ядерно-резонансных исследований железо в образцах было обогащено изотопом ^{57}Fe до 96%. В соединениях $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_y$ концентрация железа менялась в интервале $0 < x < 0.23$. В таблице 1 даны содержания примесного железа и кислорода для насыщенных кислородом образцов первой серии со значением $y \geq 7$ и обеднённых кислородом образцов второй серии со значением $y < 6.5$. Аттестация исходных образцов сверхпроводящего соединения $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ и образцов с различным дефицитом кислорода была проведена с применением различных экспериментальных методик.

Согласно результатам рентгено-фазового анализа во всем интервале концентраций примесного железа в ВТСП фазе 1-2-3 исходные образцы,

обогащённые кислородом, были однофазны и имели тетрагональную структуру, типичную для фазы 1-2-3 при $y < 6.6$.

Таблица 1. Содержание кислорода в образцах $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ с различной концентрацией x примесного железа. y_1 - для насыщенных кислородом образцов, y_2 - для тех же образцов после удаления кислорода.

x	0.00	0.07	0.10	0.15	0.20	0.23
y_1	6.98	7.01	7.01	7.15	7.26	7.21
y_2	6.15	6.40	6.39	6.61	6.44	6.48

Электросопротивление образцов измерялось в диапазоне 4.2 - 300 К двумя методами: четырехзондовым (резистивным) на постоянном токе с использованием индиевых контактов и бесконтактным (индуктивным) методом. Для всех образцов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{y>7}$, обогащенных кислородом, в интервале $0 < x < 0.15$ наблюдался переход в сверхпроводящее состояние. При концентрациях железа $x \geq 0.2$ сверхпроводящее состояние не возникает (см. рис. 2).

Нейтроннографические исследования были выполнены на дифрактометре по времени пролета ДН-2 импульсного реактора ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ (г. Дубна, Россия) и на двух дифрактометрах с постоянной длиной волны 3Т2 ($\lambda = 1.277 \text{ \AA}$) и G6.1 ($\lambda = 4.73 \text{ \AA}$) на реакторе Orphée (Saclay, France) [2]. Дифракционные спектры измеряли при углах рассеяния $2\theta = 150^\circ, 90^\circ$ и 30° , что позволяло оптимизировать условия по интенсивности и разрешению для разных интервалов межплоскостных расстояний. Структурные данные извлекались по методу Ритвельда из нейтронограмм, измеренных с максимальным разрешением при $2\theta = 150^\circ$.

Мессбауэровские эксперименты были выполнены в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва, Россия). Измерения проводились в геометрии пропускания на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений. Источником гамма-квантов служил ^{57}Co в матрице Rh с активностью около 50 мКи. Для измерения мессбауэровских спектров в области 4.2 – 295 К использовался продувной гелиевый криостат, а для высоких температур до 500 К использовалась вакуумная печь. Для проведения некоторых высокотемпературных измерений применялась специальная безвакуумная печь. Полученные мессбауэровские спектры анализировались с

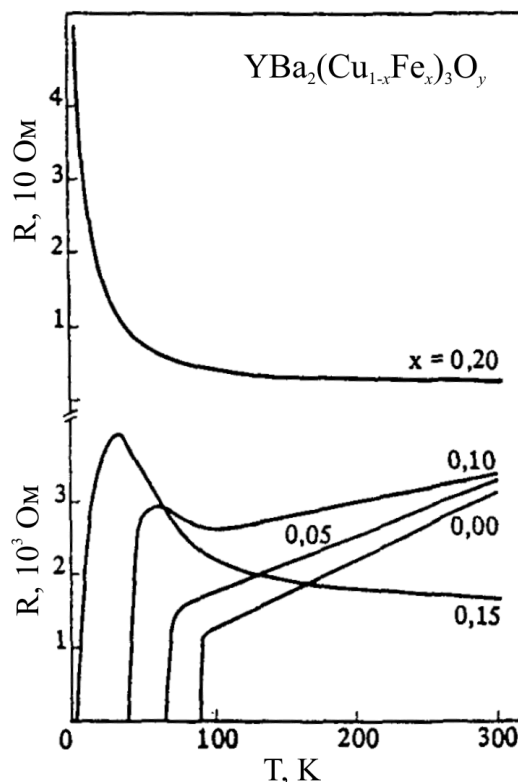


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления образцов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ с различным содержанием железа.

помощью компьютерной программы, разработанной С.В. Лучко и И.С. Любутиным в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, описывающей экспериментальный спектр набором линий лоренцевой формы методом наименьших квадратов.

Эксперименты по квазиупругому малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов были выполнены на мультidetекторной установке VECTOR WWW-M ПИЯФ РАН [3] (г. Гатчина, Россия) с длиной волны нейтронного излучения $\lambda = 9.2 \text{ \AA}$ и начальной поляризацией $P_0 \approx 0.94$. Установка позволяла измерять зависимости интенсивности $I(T, q)$ и поляризации $P(T, q)$ нейтронов, а также зависимость разности интенсивностей $\Delta(T, q) = I(+)-I(-)$ нейтронов, поляризованных параллельно (+) и антипараллельно (-) к приложенному магнитному полю H одновременно для 20 углов рассеяния.

Низкотемпературные измерения в интервале температур $15 \text{ K} \leq T \leq 315 \text{ K}$ проводились в криорефрижераторе замкнутого цикла RNK 10-300. Образец размещался между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле в интервале значений $0 \leq H \leq 4500 \text{ Э}$. Высокотемпературные измерения в интервале температур $290 \leq T \leq 550 \text{ K}$ проводились в специальной вакуумной печи.

Глава 3. Структурные и магнитные превращения в системе $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при катионном и анионном допировании

В первой части представлены результаты нейтронографических исследований соединения $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$. Установлено, что за исключением образца с $x=0$ и $y \approx 7$ для всех исследованных образцов кристаллическая решётка тетра-гональная с пространственной группой $P4/mmm$. Координаты атомов с ростом концентрации железа x существенно не изменяются. На рис. 3 показан характер заселённости ионами железа позиций Cu1 и Cu2 в зависимости от концентрации железа x . Установлено, что при малых значениях $x \leq 0.10$ ионы железа предпочтительно занимают позиции Cu1, однако при $x > 0.10$ заселённость позиций Cu2 ионами железа также начинает возрастать.

Для обеднённых кислородом образцов по данным нейтронной дифракции были рассчитаны и построены температурные зависимости величин магнитных моментов ионов в позициях Cu1 и Cu2 - μ_{Cu1} и μ_{Cu2} (рис. 4). Установлено, что величина температуры Нееля антиферромагнитного фазового перехода T_N возрастает с ростом концентрации железа x , так же

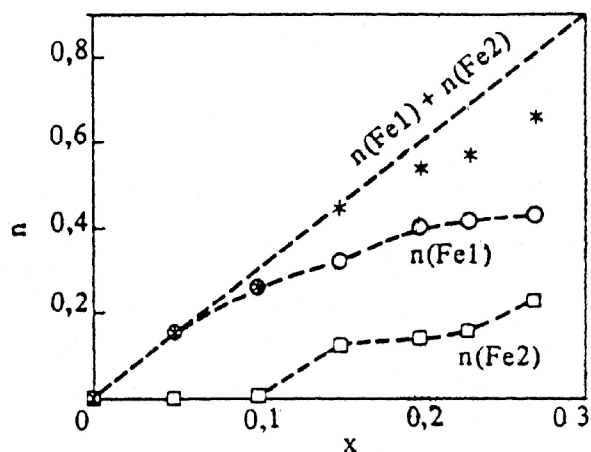


Рис. 3. Экспериментальные данные по содержанию железа в позициях Cu1 (кружки) и Cu2 (квадраты). Показаны также суммарное содержание (звёздочки) и расчётная прямая $f(x) = 3x$ (пунктир).

возрастают и величины магнитных моментов. Результаты анализа (см. таблицу 4) однозначно указывают на существование коллинеарной магнитной фазы с антипараллельными спинами в соседних позициях Cu1 и Cu2.

Во второй части главы представлены результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии структурных и электронных переходов в соединении $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$. Типичные месс-бауэровские спектры от ядер ^{57}Fe , полученные для образцов системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при комнатной температуре, показаны на рис. 5. В работах [8-14] обсуждались различные модели разложения спектров на составляющие компоненты, относящиеся к различным локальным структурным позициям ионов железа. Нами были проанализировано большое количество возможных разложений, полученных экспериментальных спектров, и отобраны модели с наилучшими значениями среднеквадратичного отклонения χ^2 .

При низких температурах диапазона жидкого гелия мессбауэровские спектры всех образцов демонстрируют магнитное расщепление, что однозначно указывает на магнитное упорядочение ионов Fe во всех структурных позициях (рис. 7а и 8а). Магнитные компоненты, полученные из низкотемпературных спектров, соответствуют различным позициям ионов Fe в решётке. Выше температуры магнитного перехода $T_{m1} \approx 25$ К магнитные компоненты трансформируются в три парамагнитных дублета D1, D2 и D3, которые соответствуют ионам Fe в узлах Cu1 и Cu2 с различным числом кислородных вакансий (см. рис. 6). Дублет D1 принадлежит ионам Fe в регулярной кислородной координации плоского квадрата, занимаемой ионами Cu в узлах Cu1 ромбической структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, а дублет D2 принадлежит ионам Fe в узлах Cu1 с пирамидальной пятикратной кислородной координацией ($k = 5$).

В таблице 2 приведены рассчитанные нами мессбауэровские параметры дублетов. Установлено, что в насыщенных кислородом сверхпроводящих образцах с $x = 0.07$ и $x = 0.10$ при комнатной температуре дублет D3 соответствует высокоспиновому состоянию ионов Fe^{3+} (спин $S = 5/2$) в октаэдрическом кислородном окружении. Типичные значения изомерного сдвига IS (относительно α -Fe при комнатной температуре) и квадрупольного

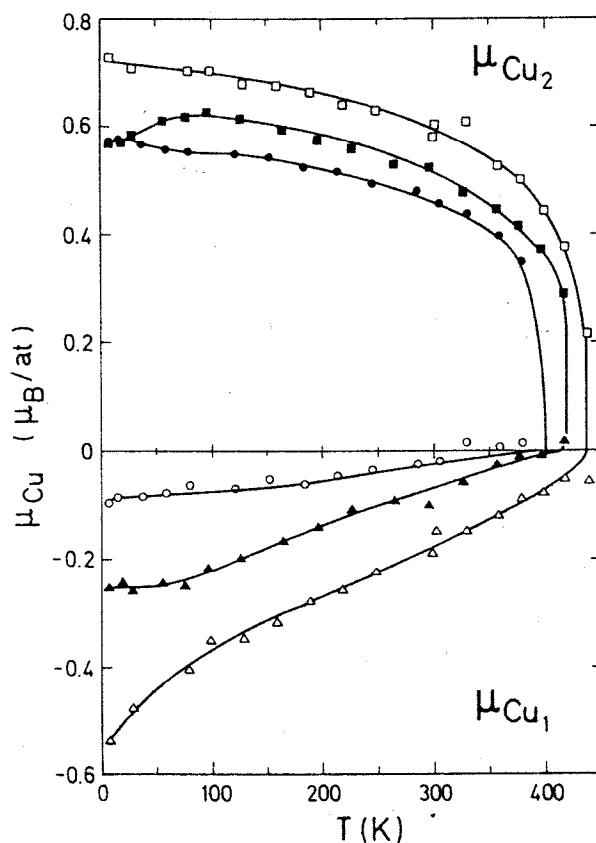


Рис. 4. Температурная зависимость величины магнитного момента для позиций Cu1 и Cu2: μ_{Cu1} – для $x = 0.07$ (○), $x = 0.10$ (▲) и $x = 0.15$ (Δ); μ_{Cu2} – для $x = 0.07$ (●), $x = 0.10$ (■) и $x = 0.15$ (□).

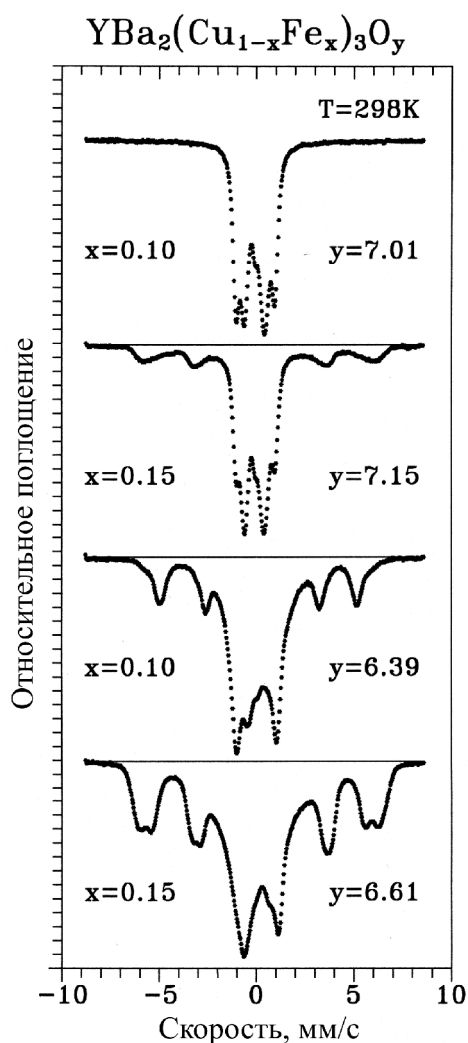


Рис. 5. ^{57}Fe мессбауэровские спектры соединения $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при комнатной температуре.

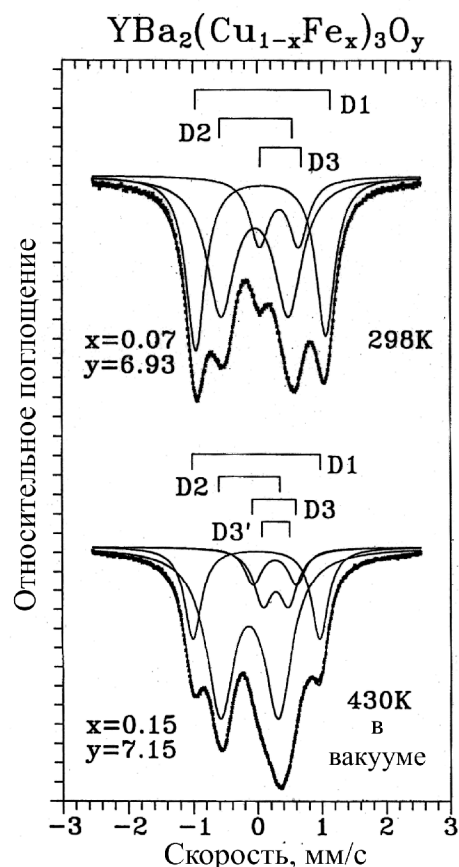


Рис. 6. ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ обогащённых кислородом образцов в парамагнитном состоянии. Показано разложение экспериментальных спектров на дублеты D1, D2, D3 и D3'.

Таблица 2. Сверхтонкие параметры ^{57}Fe экспериментальных мессбауэровских спектров соединения $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{y \geq 7}$, обогащённого кислородом.

x	y	T, K	D, M	$IS, \text{mm/c}$	$QS, \text{mm/c}$	$\Gamma, \text{mm/c}$	$A_{rel}, \%$	$H_{hf}, \text{кЭ}$
0.07	6.93	298	D1	0.047	1.992	0.347	39.2	-
			D2	-0.021	1.036	0.518	50.1	-
			D3	0.355	0.638	0.305	10.7	-
0.10	7.01	298	D1	0.057	1.993	0.354	33.5	-
			D2	-0.022	0.981	0.530	54.8	-
			D3	0.369	0.651	0.337	11.7	-
0.15	7.15	298	D1	0.049	1.978	0.308	19.6	-
			D2	-0.030	0.972	0.590	57.9	-
			D3	0.360	0.632	0.355	8.6	-
			M5'	0.26(2)	+0.02(2)	0.77(5)	7.5(1.0)	372(1)
			M5''	0.24(2)	+0.11(2)	0.97(5)	6.4(1.0)	324(1)
0.15	7.15	425	D1	-0.014	1.961	0.317	20.9	-
			D2	-0.130	0.905	0.518	58.8	-
			D3	0.295	0.625	0.321	8.8	-
			D3'	0.289	0.423	0.368	11.5	-

расщепления QS для дублета D3 составляют +0.36 мм/с и 0.64 мм/с соответственно. Относительная площадь D3 компоненты в пределах погрешности соответствует количеству ионов железа в позициях Cu2, полученному из данных нейтронной дифракции, что подтверждает принадлежность дублета D3 ионам Fe в узлах Cu2.

В спектрах образца с $x = 0.15$ при низких температурах (рис. 8а) возникает дополнительная магнитная компонента с высоким значением сверхтонкого магнитного поля $H_{hf} = 518$ кЭ. Эта компонента (M5) существует выше магнитного перехода при температуре $T_{m1} \approx 26$ К, когда все типичные магнитные компоненты уже трансформировались в парамагнитные дублеты. Переход компоненты M5 в парамагнитное состояние происходит только при высокой температуре $T_{m2} = 427$ К. Это значение T_{m2} близко к температуре Нееля T_N ионов меди в соединении $YBa_2Cu_3O_{\approx 6}$ [17]. При этом магнитная компонента M5 трансформируется в новый парамагнитный дублет D3' с близким к D3 значением изомерного сдвига, но с меньшим значением квадрупольного расщепления $QS \approx 0.42$ мм/с (см. табл. 2). Можно уверенно заключить, что для образца с $x = 0.15$ компоненты D3 и D3' принадлежат ионам железа в позициях Cu2, но дублет D3 возникает в сверхпроводящих, а D3' – в несверхпроводящих областях образца.

После подавления сверхпроводимости в результате отгонки кислорода мессбауэровские спектры образцов с $x = 0.07, 0.10$ и 0.15 значительно изменяются (рис. 7б и 8б). Магнитные компоненты сохраняются вплоть до высоких температур, трансформируясь в парамагнитные дублеты в точках с температурами $T_{m2} \geq 430$ К.

Тщательный анализ результатов компьютерной обработки мессбауэровских спектров, полученных при различных температурах, позволил сделать следующие важные выводы:

1. Вклад в магнитные компоненты вносят как ионы Fe в позициях Cu2, так и ионы Fe в позициях Cu1.

2. Сравнение величин относительных площадей парамагнитных дублетов в насыщенных и обеднённых кислородом образцах указывает на возможную миграцию ионов Fe из позиций Cu1 в позиции Cu2 при отгонке кислорода.

3. При удалении кислорода происходит изменение электронной структуры части ионов Fe в позициях Cu1, которая трансформируется из промежуточного спинового состояния $S = 3/2$ в высокоспиновое состояние $S = 5/2$. Таким образом, высокоспиновое состояние ионов Fe^{3+} в обескислороженных образцах существует не только в позициях Cu2, но и в позициях Cu1.

В третьей части главы рассмотрены магнитные переходы в ВТСП системе $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ при анионном и катионном допировании. При низких температурах в мессбауэровских спектрах всех образцов с высоким кислородным насыщением наблюдалось сверхтонкое магнитное расщепление (рис. 7а и 8а). Это означает, что ионы железа во всех занимаемых структурных

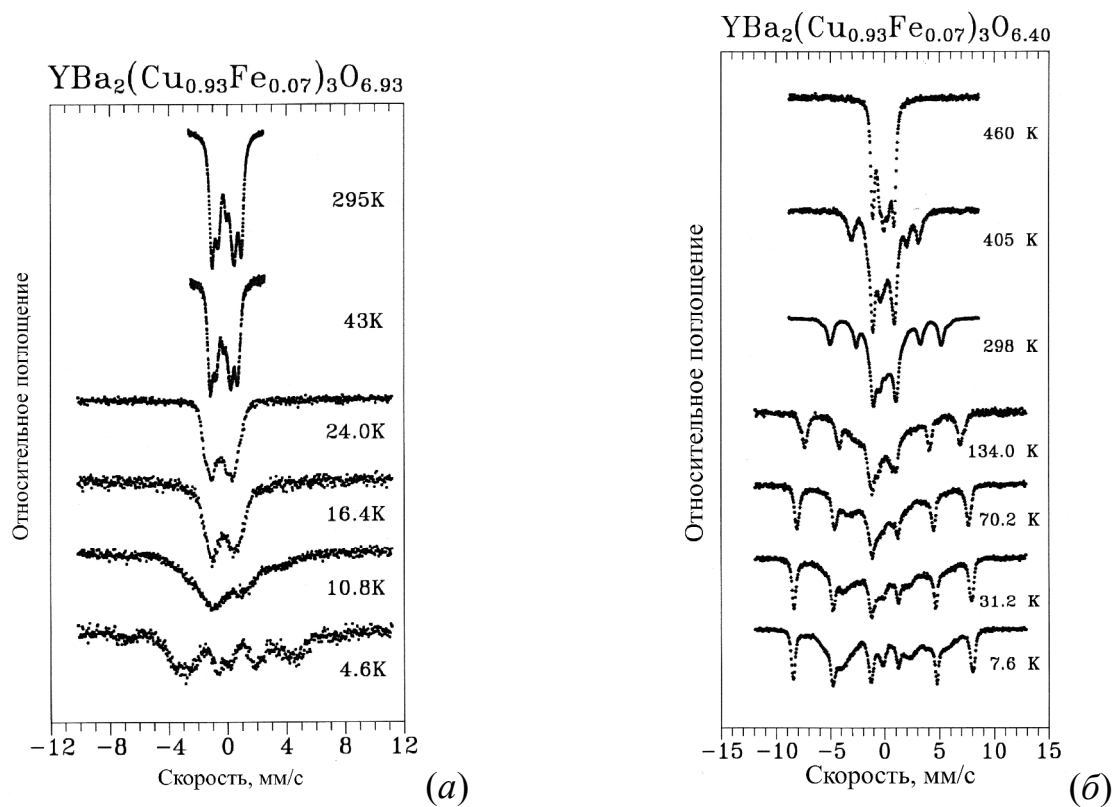


Рис. 7. ^{57}Fe мессбауэровские спектры обогащённых (а) и обеднённых (б) кислородом образцов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.93}\text{Fe}_{0.07})_3\text{O}_y$ при различных температурах.

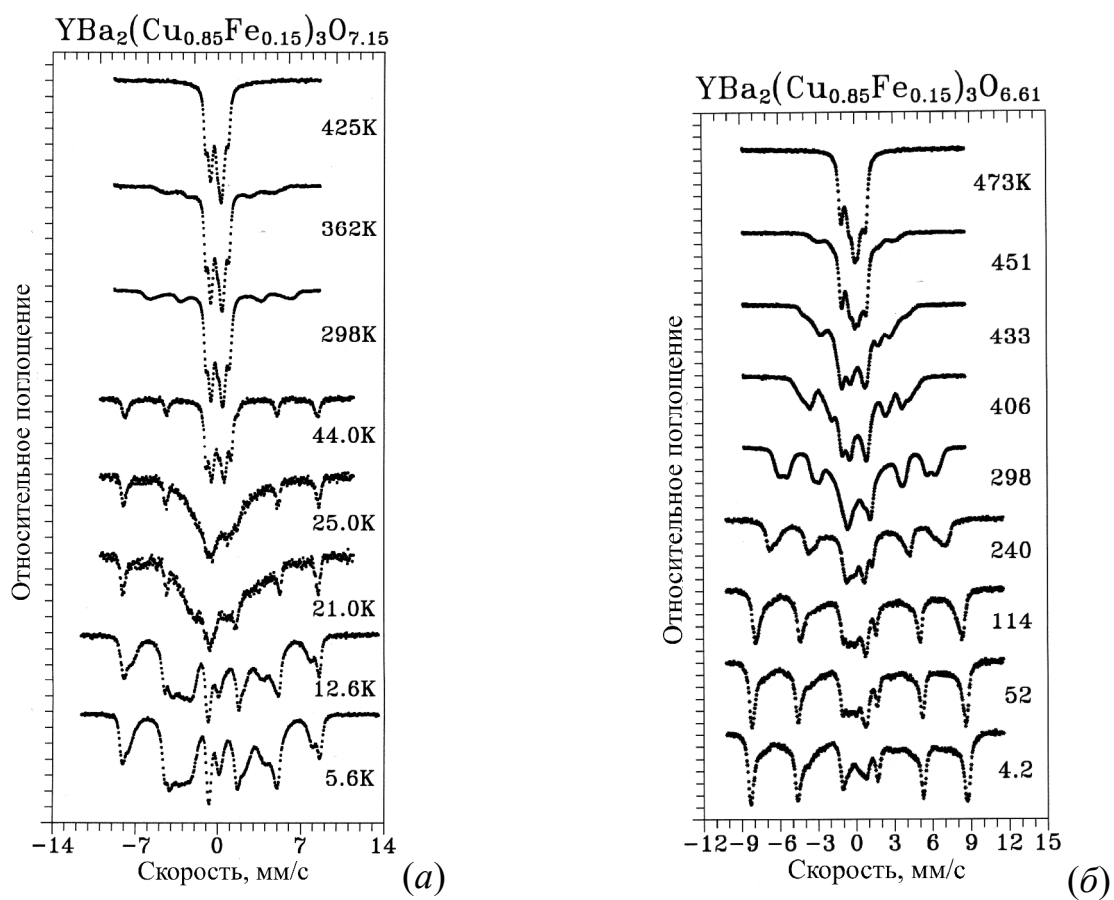


Рис. 8. ^{57}Fe мессбауэровские спектры обогащённых (а) и обеднённых (б) кислородом образцов $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_3\text{O}_y$ при различных температурах.

позициях магнитно упорядочены, и это магнитное упорядочение сосуществует со сверхпроводящим состоянием.

Таблица 3. Сверхтонкие параметры магнитных компонент М4 и М5 с наибольшими значениями сверхтонкого магнитного поля H_{hf} в обогащённых кислородом образцах $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ при $T = 4.2$ К.

X	M_i	IS , мм/с	QS , мм/с	Γ , мм/с	H_{hf} , кЭ	A_{rel} , %
0.07	M4	0.59(5)	-0.48(5)	0.88(5)	452(3)	10.9(1.5)
0.10	M4	0.56(5)	-0.54(5)	0.74(5)	464(1)	14.3(1.5)
0.15	M4	0.53(5)	-0.48(5)	0.82(3)	483(1)	20.8(1.5)
	M5	0.39(1)	-0.08(1)	0.41(1)	518(1)	12.9(1.5)

IS – изомерный сдвиг относительно металлического железа, QS – квадрупольное расщепление, Γ – ширина спектральной линии, A_{rel} – относительная площадь компоненты разложения.

Низкотемпературные мессбауэровские спектры образцов системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ могут быть представлены как суперпозиция нескольких магнитных компонент M_i [18-20], соответствующих ионам железа в различных структурных позициях Cu1 и Cu2 узлов (см. рис. 9). В таблице 3 представлены параметры сверхтонкого взаимодействия для компонент М4 и М5, имеющих максимальные значения магнитного поля H_{hf} .

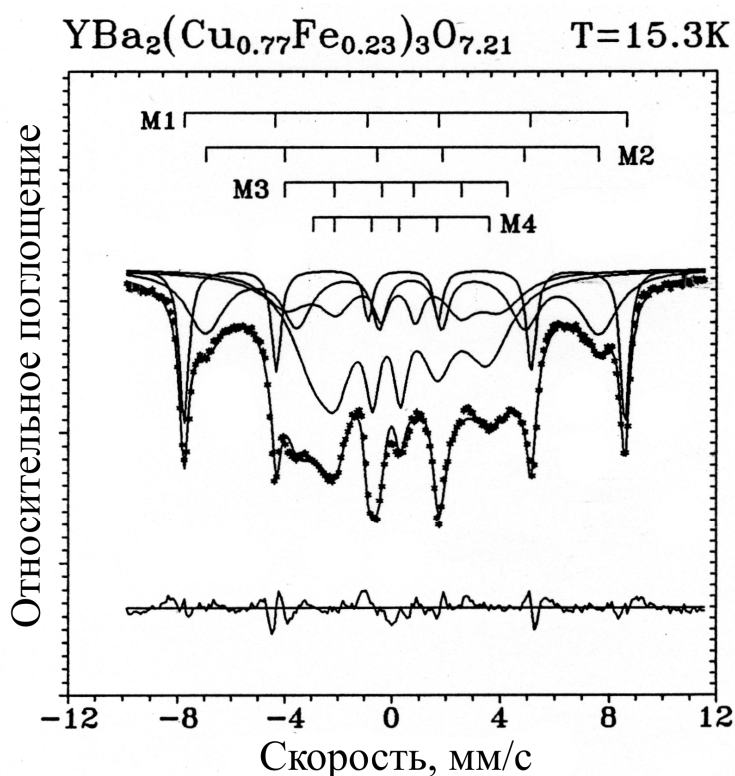


Рис. 9. Пример разложения низкотемпературного мессбауэровского спектра системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ на магнитные компоненты.

При возрастании температуры все магнитные компоненты сверхпроводящих образцов трансформируются в парамагнитное состояние в достаточно узком температурном интервале вблизи относительно низкой температуры T_{m1} . Величина температуры T_{m1} (см. таблицу 4) была получена как

параметр аппроксимации температурной зависимости поля H_{hf} с использованием различных моделей:

(1) - Модель критических индексов

$$H_{hf} = H_0(1-T/T_N)^\beta$$

(2) - одномерная 1D ($J_1 \gg J_2$) и двумерная 2D ($J_1 = J_2$) модель Изинга

$$H_{hf} = H_0(1-x^2)^{1/8}, \text{ где } x = \text{sh}(2J_1/kT)\text{sh}(2J_2/kT).$$

(3) - Модель молекулярного поля (функция Бриллюэна)

$$H_{hf} = H_0 B_S \{ [3S/(S+1)]h/t \}, \text{ где } h = H_{hf}/H_0 \text{ и } t = T/T_N.$$

Здесь H_0 это величина H_{hf} при $T \rightarrow 0$, J_1 и J_2 обменные интегралы в направлениях x и y и S – спин иона железа. Варьировались параметры β , H_0 и T_N для модели (1), H_0 , J_1 и J_2 для модели (2) и H_0 , S и T_N для модели (3).

На рис. 10 в качестве примера дан результат обработки для магнитных компонент M1 M2 и M4 сверхпроводящего образца $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$. Результаты компьютерного анализа температурных зависимостей сверхтонких магнитных полей для образцов с низкой концентрацией железа $x \leq 0.10$ указывают на квазидвумерный характер магнитного упорядочения ионов Fe в позициях Cu1 в сверхпроводящем состоянии. При этом обработка в рамках чистых двумерных моделей не дала хороших результатов для всех компонент. Полученные значения варьируемых параметров указывают на существование 3D корреляций в 2D магнитной системе. Взаимодействие между Cu1 слоями в сверхпроводящем состоянии может осуществляться только через

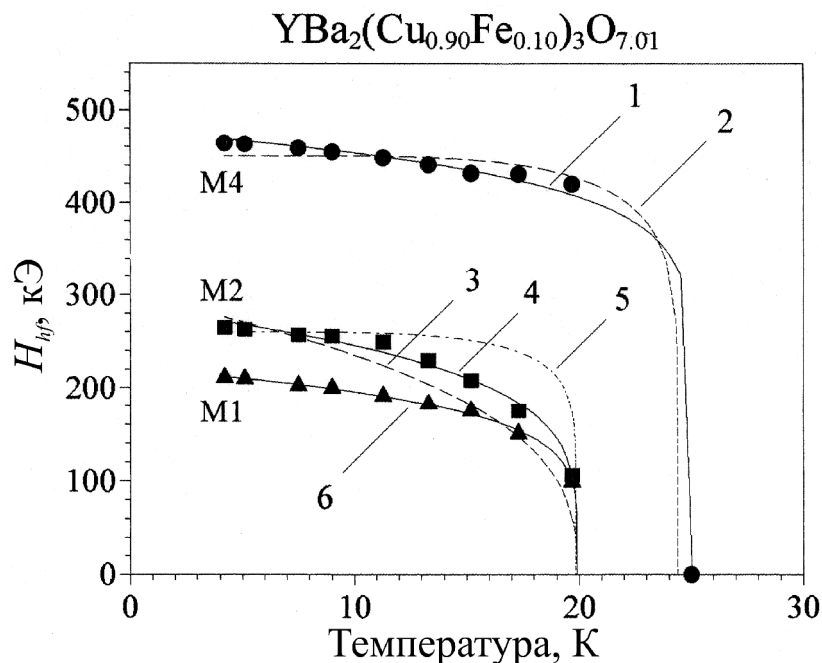


Рис. 10. Экспериментальные и расчётные температурные зависимости величины сверхтонких магнитных полей $H_{hf}(Mi)$ для различных компонент мессбауэровских спектров в сверхпроводящем образце $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7.01}$ с $T_c = 31$ К. Точками обозначены экспериментальные данные. Кривые 1 и 2 рассчитаны по модели (1) с $\beta = 0.12$ и по модели (2) с $J_1 = J_2 = 10.75$ К соответственно. Кривые 3, 4 и 6 рассчитаны по модели (1) с $\beta = 0.35$, 0.22 и 0.18 соответственно. Кривая 5 соответствует 2D модели Изинга (2) с $J_1 = J_2 = 8.75$ К.

промежуточные сверхпроводящие слои Cu2. Таким образом, 3d электроны, ответственные за сверхпроводимость, одновременно могут принять участие в обменном взаимодействии между ближайшими магнитными слоями Cu1-O.

Для образца с $x = 0.15$ поведение магнитных компонент M1, M2 и M4 при изменении температуры аналогично, однако в мессбауэровских спектрах присутствует дополнительная компонента M5, соответствующая ионам Fe в позициях Cu2. Температурная зависимость величины сверхтонкого магнитного поля компоненты M5 однозначно указывает на трёхмерный тип магнитного упорядочения ионов железа.

M5 трансформируется в парамагнитный дублет только при высокой температуре $T_{m2} = 425$ К, близкой к температуре Нееля T_N для ионов меди в позициях Cu2 тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_{\approx 6}$. В мессбауэровских спектрах обогащенных кислородом образцов $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{y \geq 7}$, потерявших сверхпроводимость из-за высокой степени допирования железом ($x > x_c$), компонента M5 также присутствует и ведёт себя аналогичным образом. Это подтверждает вывод о том, что с точки зрения магнитных свойств допирование железом фазы 1-2-3 при $x \geq x_c$ играет такую же роль, как и удаление кислорода в чистой фазе $YBa_2Cu_3O_y$.

Наличие двух магнитных фазовых переходов в обогащенной кислородом системе $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{y \geq 7}$ при $x \geq x_c$: низкотемпературного в точке T_{m1} (относящегося к Cu1 узлам) и высокотемпературного в точке T_{m2} (относящейся к Cu2 узлам), указывает на отсутствие сильного обменного взаимодействия между магнитными подрешетками Cu1 и Cu2.

После удаления кислорода магнитное состояние системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ изменяется коренным образом. В мессбауэровских спектрах всех образцов наблюдается несколько магнитных компонент (рис. 7б и 8б). При малой концентрации железа $x < 0.1$ компоненты, относящиеся к узлам Cu2, трансформируются в парамагнитное состояние при высокой температуре вблизи точки T_{m2} , и анализ температурных зависимостей сверхтонкого магнитного поля этих компонент однозначно указывает на трёхмерный характер магнитного упорядочения.

Другие компоненты типа Cu1, переходят в парамагнитное состояние при низкой температуре около T_{m1} . Температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_{hf} = f(T)$ этих компонент достаточно сложны (см. рис. 11) и не могут быть обработаны в рамках одной теоретической модели на всём температурном интервале. Хорошо видны две аномалии около 50 К и в интервале 100 – 150 К. Анализ показал, что в интервале температур $0 \div 150$ К компоненты демонстрируют поведение характерное для упорядочения типа спинового стекла и двумерной магнитной системы, а в точках аномалий происходит изменение типа и размерности магнитного порядка.

Для образцов с высоким содержанием железа $x \geq 0.15$ существует только один фазовый магнитный переход при высокой температуре $T_{m2} \approx 460$ К, соответствующей точке Нееля Cu2 подрешётки. Это однозначно указывает на возникновение сильного обменного взаимодействия между подрешётками Cu1

и Cu2, приводящего к дальнему антиферромагнитному упорядочению во всей матрице.

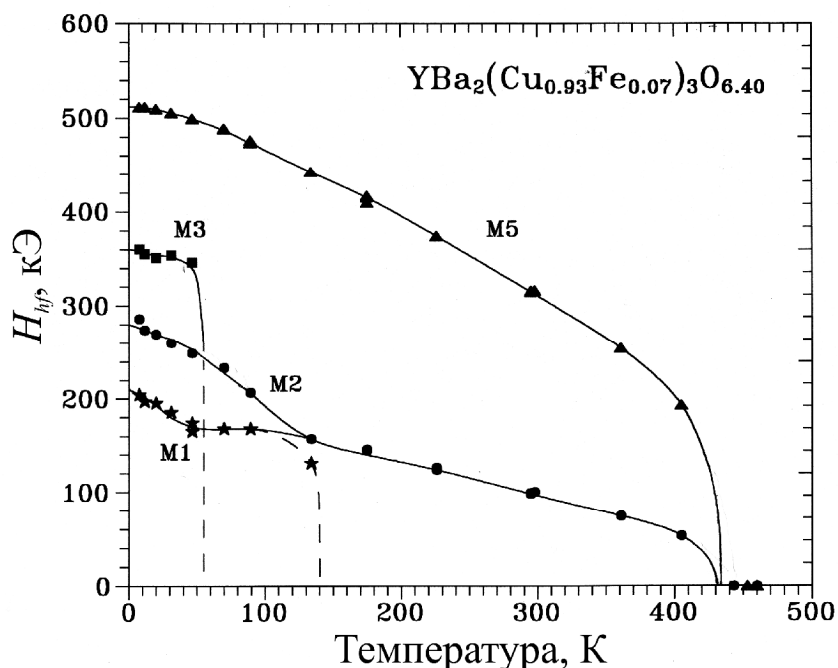


Рис. 11. Экспериментальные (точки) и расчётные (кривые) температурные зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(Mi)$ различных компонент мессбауэровских спектров обеднённого кислородом образца $YBa_2(Cu_{0.93}Fe_{0.07})_3O_{6.40}$.

В четвёртой части главы представлены результаты детального исследования трансформаций магнитных компонент мессбауэровского спектра в сверхпроводниках $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_{\approx 7}$ при низкотемпературном и высокотемпературном магнитных переходах вблизи точек T_{m1} и T_{m2} .

Анализ низкотемпературных экспериментальных мессбауэровских спектров обогащённых кислородом образцов с малой концентрацией железа в интервале температур $4.2 \div 50$ К показал, что при магнитном фазовом переходе в точке T_{m1} , ионы Fe^{3+} в узлах Cu2 переходят из магнитно-упорядоченного состояния с пониженным ($S = 1/2$) или промежуточным ($S = 3/2$) спином в парамагнитное высокоспиновое ($S = 5/2$) состояние, в то время как магнитно упорядоченные высокоспиновые ионы Fe^{3+} в узлах Cu1 переходят в парамагнитное низкоспиновое состояние. Таким образом, в области низкотемпературного магнитного перехода T_{m1} имеет место спиновый кроссовер.

Мы предполагаем, что при магнитном переходе сохраняется спиновый баланс между некоторым количеством ионов Fe в локальных узлах Cu1 и Cu2. Каждый ион Fe в слое Cu2 (Fe2) имеет парный ион Fe в слое Cu1 (Fe1), образуя, таким образом, пару ионов железа Fe2 - Fe1. Полный спин пары постоянен, но значения спина каждого члена пары различны при температурах выше и ниже температуры T_{m1} . Спиновое состояние пары $[Fe1(S = 5/2) + Fe2(S = 3/2)]$, существующее при $T < T_{m1}$, преобразуется в состояние $[Fe1(S = 3/2) + Fe2(S = 5/2)]$ при $T > T_{m1}$. Важным является тот факт, что ионы железа в паре принадлежат разным слоям меди Cu1 и Cu2.

Таблица 4. Заселенность позиций Cu1 и Cu2 ионами железа и магнитные фазовые переходы в $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$, полученные из данных мессбауэровской спектроскопии и нейтронной дифракции. Fe1 и Fe2 - относительное содержание железа в узлах Cu1 и Cu2, соответственно, $\mu(Cu1)$ и $\mu(Cu2)$ - средние значения магнитных моментов в узлах Cu1 и Cu2, соответственно, усредненные по ионам Fe и Cu в соответствующей подрешетке (при $T = 8K$).

<i>x</i>	<i>y</i>	T_C , К	Данные нейтронной дифракции					Данные мессбауэровской спектроскопии			
			Fe1, %	Fe2, %	$\mu(Cu1)$ (μ_B /атом)	$\mu(Cu2)$ (μ_B /атом)	T_N , К	Fe1, %	Fe2, %	T_{m1} , К (позиция)	T_{m2} , К (позиция)
0.07	6.93	44	93.3(9.5)	6.7(9.5)	Нет дальнего магнитного порядка			89.0(1.5)	11.0(1.5)	17 (Cu1+Cu2)	-----
	6.40	----	81.9(7.0)	18.1(7.0)	0.10(2)	0.57(2)	400(5)	76.0(2.0)	24.0(2.0)	crossover (Cu1)	430(8) (Cu2+Cu1)
0.10	7.01	31	93.0(7.0)	7.0(7.0)	Нет дальнего магнитного порядка			88.3(1.5)	11.7(1.5)	22 (Cu1+Cu2)	-----
	6.39	----	82.0(4.0)	18.0(5.0)	0.25(2)	0.57(2)	430(5)	79.0(1.0)	21.0(1.0)	crossover (Cu1)	437(5) (Cu2+Cu1)
0.15	7.15	11	77.3(4.0)	22.7(4.0)	Нет дальнего магнитного порядка			79.7(1.5)	20.3(1.5)	27 (Cu1+Cu2)	-----
	6.61	----	72.0(3.0)	28.0(3.0)	0.54(2)	0.73(2)	440(5)	68.0(1.0)	32.0(1.0)	crossover (Cu1)	464(5) (Cu2+Cu1)

Обнаруженные в системе $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{y<6.5}$, обеднённой кислородом, аномалии в поведении зависимости $H_{hf}(T)$ имеют отношение к изменению типа и размерности магнитного порядка (явление кроссовера) ионов железа в различных локальных позициях Cu1 в результате соревнования между Cu1 – Cu1 и Cu1 – Cu2 обменными взаимодействиями. С ростом температуры система становится более изотропной, и формируется дальний антиферромагнитный порядок. Необычное поведение зависимостей $H_{hf}(T)$ при промежуточных температурах можно объяснить, принимая во внимание особенности магнитного упорядочения в Cu1 и Cu2 подрешётках, рассмотренные теоретически в работе [21] для системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+t}$ и наблюдавшиеся в экспериментах по нейтронной дифракции в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_y$ [22,23].

В пятой части главы представлены результаты экспериментов по квазиупругому малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов в соединении $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$. В отличие от классической нейтронной дифракции эксперименты по малоугловому рассеянию поляризованных нейтронов не позволяют наблюдать дальний магнитный порядок, однако чувствительны к присутствию ближнего магнитного порядка. Кроме того, по данным малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов возможно оценить корреляционный радиус R_c , характеризующий размер магнитной неоднородности [3].

В ходе проведённых экспериментов на наших образцах $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ с различной концентрацией железа и кислорода был обнаружен ряд аномалий в интенсивности рассеяния $I(T, q)$ (где q - переданный импульс) и поляризации $P(T, q)$ нейтронов, а также в поведении разницы интенсивности нейтронов $\Delta(T, q) = I(\uparrow) - I(\downarrow)$, падающих на образец с ориентацией спинов вдоль (\uparrow) и против (\downarrow) направления приложенного магнитного поля H (рис. 12). Аномалии, хорошо заметные в области 20 – 30 К, несомненно имеют магнитную природу и однозначно

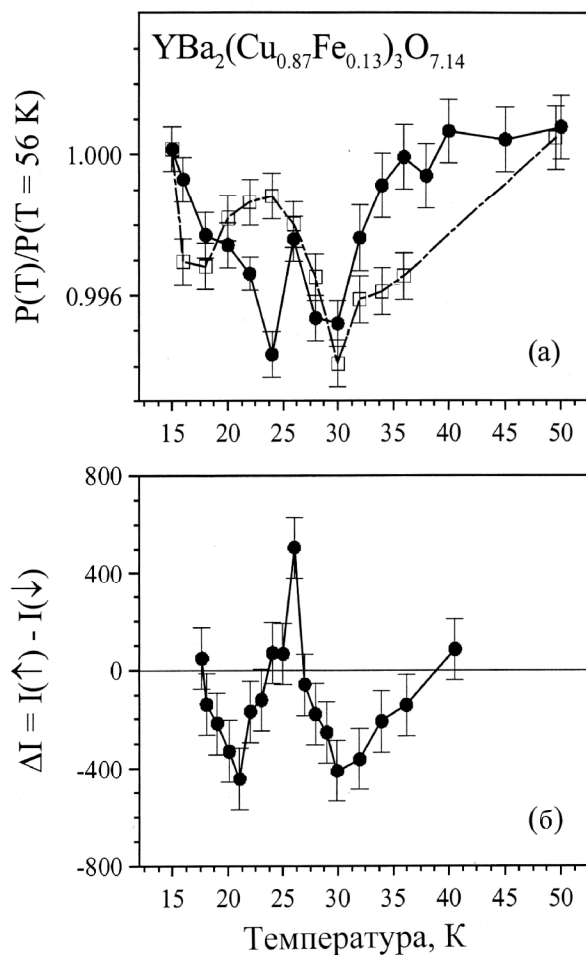


Рис. 12. Температурные зависимости: (а) - поляризации $P(T)$ нейтронов. Тёмные и светлые символы отвечают соответственно охлаждению и нагреву образца во внешнем поле 4500 Э; (б) - разности интенсивностей ΔI нейтронов, поляризованных вдоль (\uparrow) или против (\downarrow) внешнего магнитного поля 4500 Э.

интерпретируются как рассеяние нейтронов на флуктуациях спиновой плотности. Гистерезис в поведении $P(T,q) = f(T)$ дает основание заключить (см. [3]), что магнитное упорядочение, возникающее в этой области, имеет характер спинового стекла. Температурная область этих аномалий совпадает со значением температуры T_{m1} низкотемпературного магнитного перехода, найденным из мессбауэровских данных для этих образцов.

Анализ импульсной зависимости магнитного рассеяния поляризованных нейтронов позволил сделать оценку характерного масштаба спиновых корреляций в низкотемпературной области. Для сверхпроводящих образцов значение корреляционного радиуса R_c находится в интервале от 70 до 370 Å. Хорошо известно, что введение ионов Fe в Cu1 узлы сверхпроводников фазы 1-2-3 приводит к уменьшению размера двойниковых доменов, и в кристалле образуется так называемая "твидовая структура" микродоменов [24]. При концентрациях железа порядка $x \approx (0.10-0.15)$ характерный размер домена составляет 15-25 Å (см. например [7,25]). Полученная величина корреляционного радиуса $R_c = 70 - 370$ Å для сверхпроводящих образцов означает, что область магнитно-коррелированного состояния включает несколько (от 5 до 20) доменов и доменных границ, что является ещё одним доказательством того, что при переходе образцов в сверхпроводящее состояние при понижении температуры, магнитно-коррелированная область перекрывается со сверхпроводящей областью, и они сосуществуют.

Аномалии температурных зависимостей интенсивности рассеяния $I(T,q)$ и поляризации $P(T,q)$ нейтронов наблюдались также и для образцов с малым содержанием железа $x \leq 0.1$ с дефицитом кислорода $YBa_2(Cu_{1-x}^{57}Fe_x)_3O_{y \leq 6.5}$. Температурные области обнаруженных аномалий совпадают с областями, где были обнаружены скачки и изломы в температурной зависимости магнитных полей на ядрах ^{57}Fe в мессбауэровских исследованиях, связанные с явлением кроссовера - изменением типа и/или размерности магнитного порядка в определённых локальных узлах подрешётки Cu1. Оценка корреляционного радиуса R_c для этих образцов дала значения в интервале от 250 до 400 Å. Увеличение корреляционного радиуса с понижением температуры указывает на развитие неоднородных магнитных состояний, максимум которых приходится на область $T \approx 150$ К.

Важно отметить, что для образца с $x = 0.15$ и $y = 6.67$ каких-либо аномалий в поведении зависимостей $I(T,q)$ и $P(T,q)$ не было отмечено, что подтверждает данные нейтронной дифракции и мессбауэровской спектроскопии о наличии лишь дальнего антиферромагнитного порядка в обедненной кислородом системе при высоких концентрациях железа $x > 0.1$.

Основные результаты и выводы

1. В работе наглядно продемонстрирована эффективность совместного использования нескольких ядерных магнито-чувствительных методов и особенно мессбауэровской спектроскопии для изучения локальной структуры, спиновых корреляций, магнитных состояний и фазовых переходов в ВТСП материалах при их катионном и анионном допировании. Отличительной особенностью методов мессбауэровской спектроскопии и нейтронной дифракции при исследовании ВТСП материалов является возможность получения "магнитной" информации без приложения внешнего магнитного поля, разрушающего сверхпроводимость.

2. Изучены кристаллохимические аспекты вхождения примесных ионов железа в решетку ВТСП фазы 1-2-3: локальные структурные позиции, кислородное окружение, валентные и спиновые состояния; влияние примеси на кристаллическую структуру решетки в целом, а также - на локальную структуру двойниковых доменов и доменных границ.

3. Обнаружены и исследованы магнитно упорядоченные состояния примесных ионов Fe в сверхпроводящей и нормальной фазах ВТСП системы $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$. Изучены корреляции между магнетизмом и сверхпроводимостью в этой системе, в частности обнаружены следующие эффекты:

* Ионы Fe в ВТСП фазе 1-2-3 могут магнитно упорядочиваться при низких температурах в СП состоянии. Обнаружено, что в сверхпроводящих образцах ионы Fe магнитно упорядочены не только в железных кластерах, но и в регулярных Cu1 узлах с кислородной координацией плоского квадрата ($k = 4$) и в узлах Cu2. Установлено, что этот магнитный порядок является ближним порядком или упорядочением типа спинового стекла. Магнитное упорядочение сосуществует со сверхпроводимостью и является квазидвумерным. Таким образом, в фазе 1-2-3, допированной железом, наблюдается новый тип слоистой структуры, в которой сверхпроводящие слои в "ab" плоскостях Cu2-O чередуются вдоль оси "c" с магнитными слоями в "ab" плоскостях Cu1-O.

* Для Cu1 узлов с пятикратной кислородной координацией ($k = 5$) обнаружены трехмерные магнитные корреляции, присутствующие преимущественно двумерной магнитной системе Cu1 - слоев. Это указывает на возможное участие сверхпроводящих носителей Cu2 - слоев одновременно и в сверхпроводящем, и в обменном Cu1 - Cu1 взаимодействии между ближайшими магнитными Cu1 - слоями.

* В магнитном отношении допирование фазы 1-2-3 железом играет роль аналогичную удалению кислорода. При достижении концентрации железа критического значения x_c в образцах $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ с высоким содержанием кислорода пропадает сверхпроводимость и сразу же появляется магнитное упорядочение в Cu2 узлах с высокой температурой магнитного фазового перехода $T_N \gg 400$ К.

* В насыщенных кислородом образцах при $x < x_c$ подрешетки Cu1 и Cu2 магнитно независимы и имеют разные точки магнитного фазового перехода: для Cu1 – низкотемпературную $T_{m1} = 25 \div 35$ К, а для Cu2 – высокотемпературную $T_{m2} = 390 \div 435$ К.

* В области низкотемпературного магнитного фазового перехода T_{m1} наблюдается спиновый кроссовер, при котором ионы Fe в узлах Cu2 и такая же часть ионов Fe в локальных позициях Cu1, меняя значения своих спинов, переходят из высоспинового состояния в низкоспиновое и наоборот.

4. Изучено влияние изменения кислородной стехиометрии на структурные, электронные и магнитные переходы в обогащенных изотопом ^{57}Fe ВТСП образцах системы $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$:

* Обнаружено, что при удалении кислорода происходит частичная миграция ионов Fe из Cu1 в Cu2 узлы. Ионы Fe в Cu2 узлах сдвигаются вдоль c -оси в направлении вершины кислородной пирамиды (O1); часть ионов Fe в пирамидальных узлах Cu1 сдвигается вдоль a -оси в направлении кислорода O5. Значительно меняются зарядовые и спиновые состояния всех ионов в слоях Cu1 и появляются высокоспиновые Fe^{3+} состояния в узлах Cu1. Таким образом, при изменении содержания кислорода вместе с кислородной координацией меняется и локальная кристаллическая структура, и электронное состояние ионов.

* В обедненной кислородом системе $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ при малых концентрациях железа ($x < 0.1$) подрешетки Cu1 и Cu2 магнитно независимы и для них наблюдаются два магнитных фазовых перехода, соответственно, при $T_{m1} \approx 20$ К и $T_{m2} \approx 400$ К. При $x > 0.1$ возникает сильное обменное взаимодействие между Cu1 и Cu2 магнитными подрешетками и наблюдается только один магнитный фазовый переход в точке $T_{m2} = 460$ К.

* В несверхпроводящих образцах, обедненных кислородом, наблюдается дальний антиферромагнитный порядок в обеих Cu1 и Cu2 подрешетках. Тип и размерность магнитного порядка в определенных локальных узлах магнитной Cu1 - подрешетки зависит от величины Cu1 - Cu1 и Cu1 - Cu2 обменных взаимодействий и соревнования между ними. В результате, при промежуточных температурах ≈ 50 К и ≈ 150 К наблюдается кроссовер параметра магнитного порядка.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Любутин И.С., Терзиев В.Г., Смирновская Е.М., Шапиро А.Я. Сверхпроводимость: Физ. Хим. Техн. 3, 10, с. 2350 (1990).
- [2] Balagurov A.M., Bourie F., Lyubutin I.S., Mirebeau I. Physica C 228, p.299 (1994).
- [3] Григорьев С.В, Губин О.А., Копица Г.П. и др. Препринт ПИЯФ 2028. Гатчина (1995).
- [4] Katano S., Matsumoto T., Matsushita A. et al. Phys.Rev.B. 41, p.2009 (1990).
- [5] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, and A. R. Moodenbaugh and P. Zolliker. Phys.Rev.B 39, p.6667 (1989).
- [6] V.A. Trounov, T.Yu. Kaganovich, A.I. Kurbakov, A.V. Matveev, A.M. Balagurov, A.W. Hewat, P. Fischer, O. Antson, R.M.A. Maayouf. Physica C 197, p.123 (1992).
- [7] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu and B. Raveau. Z.Phys.B 71, p.43 (1988).
- [8] Smith M.G., Taylor R.D., Oesterreicher H. Phys.Rev.B. 42, p.4202 (1990).
- [9] V. Chechersky and A. Nath. Hyperfine Interactions 72, p.173 (1992).
- [10] P. Boolchand and D. McDaniel. Hyperfine Interactions 72, p.125 (1992).
- [11] F. Hartmann-Boutron, C. Meyer, Y. Gros, P. Strobel and J.L. Tholence. Hyperfine Interactions. 55, p.1293 (1990).
- [12] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, E.M. Smirnovskaya and A.Ya. Shapiro. Physica C 169, p.361 (1990).
- [13] P. Boolchand and D. McDaniel. Studies of High- T_c Superconductors, V.4. Ed. A.V. Narlikar. Nova Science New York, p.143 (1991).
- [14] J.L. Dormann, S. Sayouri, G.T. Bhandage, S.C. Bhargava, G. Priftis, H. Pankowska, O. Gorochov and R. Suryanarayanan, Hyperfine Interactions. 55, p.1273 (1990).
- [15] V. Sedykh, S. Nasu and F.E. Fujita. Solid State Commun. 67, p.1063 (1988).
- [16] M. Lines and M. Eibschutz. Physica C 166, p.235 (1990).
- [17] J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, J.F. Carolan et al. Phys.Rev.Lett. 60, p.1073 (1988).
- [18] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, S.V. Luchko, A.Ya. Shapiro, A.M. Balagurov and G.A. Bonch-Osmolovsky. Physica C 199, p.296 (1992).
- [19] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, T.V. Dmitrieva, S.V. Luchko and A.Ya. Shapiro. Supercond. Phys. Chem. Tech, 5 (1992) 1396.
- [20] I.S. Lyubutin, V.G. Terziev, T.V. Dmitrieva, S.V. Luchko and A.Ya. Shapiro. Solid State Commun. 86 (1993) 651.
- [21] Y. Lu and B.R. Patton. J.Phys.Condens.Matter 2, p.9423 (1990).
- [22] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, L.M. Greene, P. Barboux, M. Giroud, D.A. Neumann, J.J. Rhyne, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak. Phys.Rev.B 38, p.9209 (1988).
- [23] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, P. Barboux, L.H. Greene, B.G. Bagley, G.W. Hull, M. Giroud and J.J. Rhyne. Phys.Rev.B 39, p.12374 (1989).
- [24] И.С. ЛюбуТИН. СФХТ 4. 12, с.2394 (1991).
- [25] Hodeau J.L., Bordett P., Capponi J.J., et al. Progress in HTSC V.12 (1988).

Основные результаты диссертации изложены в работах:

1. *I.S. Lyubutin, S.T. Lin, C.M. Lin, K.V. Frolov, T.V. Dmitrieva, A.M. Balagurov, F. Bourée, I. Mirebeau.* Comparative Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction analysis in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ I. Structural transitions. // *Physica C: Superconductivity*, Vol. 248, Issues 3-4, 1995, p. 222-234.
2. *I.S. Lyubutin, S.T. Lin, C.M. Lin, K.V. Frolov, T.V. Dmitrieva, A.M. Balagurov, F. Bourée, I. Mirebeau.* Comparative Mössbauer spectroscopy and neutron diffraction analysis in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ II. Magnetic transitions. // *Physica C: Superconductivity*, Vol. 248, Issues 3-4, 1995, p. 235-246.
3. *И.С. Любутин, К.В. Фролов.* Спиновый кроссовер при магнитном фазовом переходе в сверхпроводниках $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7\pm\delta}$. // *ЖЭТФ*, том 120, выпуск 3, стр. 693.
4. *G.P. Kopitsa, V.V. Runov, A.I. Okorokov, I.S. Lyubutin, K.V. Frolov.* The spin correlations in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ceramics at $T = 15\text{--}500$ K investigated by the small-angle scattering of polarized neutrons. // *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 297, Issues 1-4, 2001, p. 245-249.
5. *G.P. Kopitsa, V.V. Runov, A.I. Okorokov, I.S. Lyubutin, K.V. Frolov.* Small-angle polarized neutron scattering in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_{7-y}$ ceramics at $T = 290\text{--}550$ K. // *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, Vol. 74, 2002. S628–S630.
6. *И.С. Любутин, Т. Тамаки, А. Ито, Е.М. Смирновская, А.Я. Шапиро, К.В. Фролов.* Сверхпроводимость и магнитное упорядочение узлов Cu1 в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ при $6.00 < y < 7.00$. // Международное совещание по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий СТВ-5. Россия, г. Дубна, 22-24 сентября 1993 г.
7. *I.S. Lyubutin, S.T. Lin, K.V. Frolov, T.V. Dmitrieva.* Comparative Mossbauer spectroscopy and neutron diffraction analysis of structural and magnetic transitions in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$. // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect ICAME '95. Italy, Rimini, 10-16 September 1995.
8. *К.В. Фролов, И.С. Любутин, Г.П. Копица, В.В. Рунов.* Спиновые корреляции в ВТСП соединениях 1-2-3, допированных железом. // Международная конференция "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика". Россия, г. Казань, 26 июня - 1 июля 2000 г.
9. *К.В. Фролов, Г.П. Копица, В.В. Рунов, В.Г. Терзиев, В.В. Яковлев, И.С. Любутин.* Магнитно-упорядоченные состояния в ВТСП фазе 1-2-3, допированной железом, по данным мессбауэровской спектроскопии и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. // III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ '2001. Россия, г. Москва, 21-25 мая 2001 г.
10. *K.V. Frolov, G.P. Kopitsa, V.V. Runov, I.S. Lyubutin.* Spin correlations in high temperature superconductors $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ from mossbauer spectroscopy and small-angle polarized neutron scattering techniques. // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect ICAME '2001. England, Oxford, 2-7 September 2001.
11. *G.P. Kopitsa, V.V. Runov, A.I. Okorokov, I.S. Lyubutin, K.V. Frolov.* The investigation of the spin correlations in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ceramics by small-angle scattering of polarized neutrons. // 2nd Euro-Asian Symposium "Trends in Magnetism" EASTMAG-2004. Russia, Krasnoyarsk, 24-27 August 2004.