

## Influencia del desorden cristalino en los espectros Mössbauer del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$

Yamiel Abreu Alfonso<sup>†</sup>, Carlos M. Cruz Inclán, Ibrahin Piñera Hernández, y Antonio Leyva Fabelo

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN), Cuba; yabreu@ceaden.edu.cu

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Recibido el 15/07/2008. Aprobado en versión final el 4/02/2009

**Sumario.** En este trabajo se analiza la interpretación de los espectros Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  partiendo de una descripción más detallada del desorden estructural existente en su plano basal. Para lo cual se consideraron las fluctuaciones en la orientación espacial de los átomos situados en la vecindad de las posiciones que ocupa el  $^{57}\text{Fe}$ , referidas, aproximadamente, como cúmulos de aniones de oxígenos situados en la vecindad atómica más próxima al sitio de referencia. El algoritmo de cálculo aplicado permite estimar el tensor gradiente del campo eléctrico efectivo, en los núcleos de interés, como la suma de una contribución del cúmulo analizado y otra proveniente del resto de las posiciones atómicas situadas en una red cristalina ideal. Este esquema de cálculo permitió reproducir todo el conjunto de las líneas experimentales; así como estudiar el efecto del aumento del contenido de oxígeno y del cambio de simetría en las muestras de este material.

**Abstract.** In the present work the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra interpretation on regard to doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  samples has been analyzed starting from a more detailed description of the structural disorder existing in its basal plane. Thus, possible fluctuations in the spatial orientation of atomic positions located in the  $^{57}\text{Fe}$  isotope neighborhood were considered by introducing oxygen clusters located in the reference site neighborhood. The applied calculation algorithm estimate the effective electric field gradient tensor at the reference nuclear positions as the sum of a contribution from the analyzed cluster and another arising from the rest of the atomic positions located in an ideal crystalline lattice. This algorithm allows to reproduce all the observed experimental lines; as well as to study the oxygen content increase and the symmetry change effects in this material samples.

**Palabras clave.** YBCO 74.78.Bz, Tensor Gradiente del Campo Eléctrico 74.62.Dh, Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico 76.80.+y.

### 1 Introducción

En fecha reciente ha cobrado marcado interés científico el estudio de los espectros Mössbauer (EM) de muestras superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  sinterizadas a alta presión.<sup>1,2</sup> En dichos estudios se han observado cambios significativos en los EM producto del aumento del contenido de oxígeno en las muestras, lo cual provocó la total extinción del doblete principal de 1,97 mm/s que se

observa comúnmente en las muestras sinterizadas a presión normal.<sup>3</sup> Este hecho incentiva el reanálisis de las estructuras atómicas locales que se crean en estos compuestos dopados y que pueden dar lugar al fenómeno observado.

Dentro de este contexto, es necesario tener en cuenta, que las diferentes contribuciones al desdoblamiento cuadrupolar eléctrico ( $\Delta E_q$ ) observadas en los EM del  $^{57}\text{Fe}$ , medidos en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con bajo grado de sustitución

ción por este dopante, se deben esencialmente a la existencia de entornos localmente desordenados alrededor de los sitios Cu(1) sustituidos por este isótopo.<sup>3,4</sup> Estos sitios se diferencian entre sí por la cantidad y posiciones que ocupan los aniones de oxígeno. Sin embargo, una asignación inequívoca del tipo de cúmulo de oxígeno que preferentemente rodea a los sitios de ocupación del <sup>57</sup>Fe no ha podido ser alcanzada hasta el momento para todos los valores medidos de  $\Delta E_q$ . Las metodologías empleadas para ello no han sido conclusivas, en particular aquellas que se basan en relacionar los resultados experimentales con los parámetros hiperfinos de otros materiales de estructura cristalina (EC) conocida.<sup>3</sup>

En el presente trabajo se introducen nuevas consideraciones metodológicas que permiten evaluar sistemáticamente las variaciones a las que están expuestos los valores del tensor gradiente del campo eléctrico (TGCE) efectivo en los núcleos atómicos embebidos en una sustancia cristalina en el límite de bajas concentraciones de defectos puntuales. Para este tipo de desorden estructural localizado se justifica en el presente trabajo la aplicación de la aproximación de distribuciones multipolares puntuales de cargas eléctricas, anteriormente aplicada con este fin en un sentido más restringido.<sup>5</sup>

Utilizando la metodología propuesta se realiza una interpretación cualitativa del comportamiento del  $\Delta E_q$  en los sitios ocupados por el <sup>57</sup>Fe para diferentes vecindades o cúmulos de iones de oxígeno que caracterizan el desorden local que se induce en la EC del YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> al ser dopada con <sup>57</sup>Fe. Sobre esta base, se propone una identificación de las contribuciones fundamentales correspondientes a los EM reportados en la literatura<sup>1-3</sup> y la influencia sobre los mismos de la simetría de la EC. Los resultados obtenidos son consistentes con la interpretación de los cambios observados en EM en el <sup>57</sup>Fe reportados recientemente.<sup>1,2</sup>

## 2 Materiales y métodos

El TGCE total efectivo ( $G_{i,j}$ ) en los núcleos atómicos se calcula como la suma<sup>5,6</sup>:

$$G_{i,j} = (1 - \gamma_\infty)G_{i,j}^{ret} + (1 - R)G_{i,j}^{val} \quad (1)$$

donde  $\gamma_\infty$  y  $R$  son los factores de antiapantallamiento y apantallamiento de Sternheimer respectivamente. Siendo  $G_{i,j}^{ret}$  y  $G_{i,j}^{val}$  las contribuciones al TGCE de la red cristalina o reticular y la de los electrones de valencia del átomo, respectivamente.

En el caso que nos ocupa se reporta que el hierro se encuentra en estado de oxidación Fe<sup>3+</sup> con alto espín<sup>3</sup>, el cual posee el estado básico <sup>6</sup>S<sub>5/2</sub>. Sobre esta base y considerando como nula la contribución al TGCE por parte de los 5 electrones de valencia del estado 3d debido a la simetría esférica de la nube electrónica para un átomo aislado, se justifica que en el miembro derecho de la Ec. (1) se pueda desprestigiar, en primera aproximación, la

contribución de los electrones de valencia, de manera que  $G_{i,j}^{val} = 0$ , quedando:

$$G_{i,j} = (1 - \gamma_\infty)G_{i,j}^{ret} \quad (2)$$

Usualmente, aplicar la Ec.(2) al caso de EC con defectos es una tarea difícil, dado que el término  $G_{i,j}^{ret}$  representa el aporte de todas las contribuciones atómicas individuales al TGCE, una parte importante de las cuales están referidas a posiciones espaciales que no corresponden con la EC ideal y en general permanecen desconocidas. Sin embargo, en el caso de existir una concentración de defectos puntuales baja, la influencia de éstos sobre las componentes del TGCE ( $G_{def}$ ) puede ser estimada mediante el algoritmo que se describe a continuación. Esto representaría en forma adecuada varias situaciones que surgen en los sitios Cu(1) y Cu(2) con desorden local en muestras de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> dopadas con <sup>57</sup>Fe, como resulta en particular por la formación primaria de defectos de Frenkel inducidos por la radiación gamma.<sup>7,8</sup>

En este caso se puede considerar que la distancia media entre dos defectos puntuales es mucho mayor que los valores de las constantes de la red ( $l_{def} \gg a'_i$ ), existiendo pequeñas regiones cristalinas deformadas ( $V_{def}$ ) distribuidas de forma aleatoria, denotadas como “subregiones defectuosas”, que rodean a cada defecto puntual. Estas últimas están delimitadas por regiones cristalinas ideales ( $V'_{ideal}$ ), con un orden cristalino aproximadamente perfecto y sometidas a una deformación elástica uniforme y con constantes de red deformada  $a'_i$ .

Esto significa que todas las posiciones atómicas  $\bar{x}_\alpha \in V'_{ideal}$  coinciden con las posiciones de los  $\alpha$ -ésimos átomos en la EC ideal deformada. Por el contrario, si  $\bar{x}_\alpha \in V_{def}$ , entonces  $\bar{x}_\alpha = \sum_{i=1}^3 n_i \bar{a}_i + \bar{\rho}'_\alpha$ , con  $\alpha = [1, \dots, s']$ ,  $n_i$  es un número entero y  $\bar{\rho}'_\alpha$  representa un vector aleatoriamente distribuido dentro de la región de una celda unitaria deformada. En general,  $s'$  difiere del número de átomos en la base atómica de la estructura ideal y el vector  $\bar{\rho}'_\alpha$  expresa el desorden cristalino localmente introducido con respecto a la EC en  $V_{def}$ .

De acuerdo con las suposiciones anteriores es posible entonces separar  $G_{def}$  en dos términos:

$$(G_{def})_{i,j} = (1 - \gamma_\infty) \left[ (G_{V'_{ideal}})_{i,j} + (G_{V_{def}})_{i,j} \right], \quad (3)$$

donde  $G_{V'_{ideal}}$  y  $G_{V_{def}}$  denotan las contribuciones al TGCE provenientes de aquellas posiciones atómicas pertenecientes a  $V'_{ideal}$  y  $V_{def}$  respectivamente. El factor de Sternheimer  $\gamma_\infty$  se tomó como  $-9.14$ , valor reportado para el YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>7-x</sub>.<sup>5,9</sup>

En lo adelante consideraremos que el desorden estructural existente en el material es debido únicamente a la sustitución del Cu por el  $^{57}\text{Fe}$  en los sitios cristalinos correspondientes. En el límite de bajos contenidos de dopante, se puede justificar entonces el cálculo del TGCE y del  $\Delta E_q$  en estos sitios a partir de la Ec. (3).

En consecuencia, se asumirá que el origen de coordenadas está ocupado por el sitio del  $^{57}\text{Fe}$ , cuyo entorno cercano en el material lo constituye una subregión defectuosa que la denominaremos de referencia. Su distribución atómica es aleatoria, caracterizada alternativamente por diferentes configuraciones o cúmulos de los átomos vecinos que se apartan del ordenamiento cristalino en la EC ideal. En los cálculos que siguen, se desprecia la influencia de otras subregiones defectuosas que contienen a los restantes isótopos de  $^{57}\text{Fe}$ . De esta forma, el término  $G_{V_{def}}$  de la Ec.(3) contendrá solo las contribuciones debido a las posiciones atómicas ocupadas en la región defectuosa de referencia donde se encuentra ubicado un átomo de  $^{57}\text{Fe}$ , ( $\bar{x}_\alpha \in V'_{ideal}$ ).

En este caso,  $\rho'_\alpha(n)$  no necesariamente coincide con las posiciones ideales de la base atómica y su naturaleza aleatoria debe ser considerada, induciendo esto una distribución estadística de valores de  $G_{V_{def}}$ . El desorden local que provoca la sustitución del Cu por el  $^{57}\text{Fe}$  en las posiciones ocupadas por el oxígeno en su entorno cercano será analizado dentro del marco de una matriz cristalina con posiciones definidas, que pueden ser ocupadas o no por los aniones de oxígeno. Esta aproximación permite reducir drásticamente el muestreo estadístico de los valores de  $G_{V_{def}}$ , limitándose a la consideración e introducción de un número reducido de configuraciones relevantes de las vecindades de oxígeno, las que nombraremos configuraciones de oxígeno estándares (COE).

En base a todo el análisis anterior, el miembro derecho de la Ec.(3) puede ser expresado como:

$$(G_{def})_{i,j} = (1-\gamma_\infty) \left[ (G_{ideal})_{i,j} + (G_{COE})_{i,j} \right], \quad (4)$$

donde  $(G_{ideal})_{i,j}$  incluye las contribuciones al TGCE provenientes de la región  $V'_{ideal}$  exterior a la región defectuosa de referencia. El segundo término  $(G_{COE})_{i,j}$  del miembro derecho en la Ec.(4) encierra la adición de las contribuciones provenientes de la subregión defectuosa de referencia, expresadas alternativamente mediante diferentes COE seleccionadas a tales efectos.

En el marco de esta aproximación, la aplicación directa de la Ec. (4) al cálculo del TGCE permite una substancial reducción y simplificación de los cálculos en comparación a la Ec. (3), dado que el término  $(G_{ideal})_{i,j}$  es calculado por separado para una EC ideal de referencia. Así, la presencia de diferentes configuraciones de defectos puntuales es contemplada solo mediante el tér-

mino  $(G_{COE})_{i,j}$ . Por tanto, según la Ec. (4), para un tipo de EC dada del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  dopado con  $^{57}\text{Fe}$ , las variaciones de las componentes del TGCE van a depender solo de los cambios que se presenten en las componentes de  $(G_{COE})_{i,j}$ , motivado esto fundamentalmente por las diferencias en la cuantía y la distribución espacial de los aniones de oxígeno asociados a cada COE. Este hecho justifica la aplicación de la aproximación de distribuciones multipolares puntuales de carga para calcular las componentes de  $(G_{COE})_{i,j}$ , dado que este método permite reflejar de manera adecuada los cambios globales que se operan en las distribuciones de cargas eléctricas que caracterizan cada COE.

Limitando la consideración anterior al caso de la aproximación de cargas puntuales<sup>5, 6</sup>, las contribuciones  $G_{ideal}$  y  $G_{COE}$  al TGCE en los sitios que ocupa el  $^{57}\text{Fe}$  son calculadas mediante la siguiente ecuación:

$$(G_{ideal/COE})_{ij} = \sum_{\beta} \frac{q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 R_{\beta}^3} [\delta_{ij} - 3\cos\alpha_i \cos\alpha_j] \quad (5)$$

donde  $q_{\beta}$  es la carga eléctrica del  $\beta$ -ésimo ión en cada región, ubicado a una distancia  $R_{\beta}$  del origen,  $\cos\alpha_i$  son los cósenos directores.

El TGCE es descrito completamente a través de dos parámetros independientes,  $G_{ZZ}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$ , el cual se define tomando como convenio que  $|G_{ZZ}| > |G_{YY}| > |G_{XX}|$ , de la siguiente forma<sup>5</sup>:

$$\eta = \frac{G_{YY} - G_{XX}}{G_{ZZ}} \quad (6)$$

Los cálculos se realizaron siguiendo las siguientes premisas. Primeramente, los datos cristalográficos del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  disponibles<sup>1-3</sup> contemplan niveles de dopaje superiores a los aquí considerados, para los que la EC es tetragonal. Por esta razón se decidió realizar los cálculos del TGCE de la EC ideal deformada de acuerdo con la Ec.(5), partiendo de los datos de la EC del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  encontrados en la literatura<sup>4,5</sup>, considerándose los casos  $x=0$  (ortorrómbica con  $a=3.821\text{\AA}$ ,  $b=3.885\text{\AA}$ ,  $c=11.676\text{\AA}$ ) y  $x=1$  (tetragonal con  $a=b=3.869\text{\AA}$ ,  $c=11.723\text{\AA}$ ). Estos cálculos fueron hechos con un orden de precisión de al menos  $10^{-6}$  considerando la contribución de los átomos ubicados dentro de una esfera de radio  $R \approx 380\text{\AA}$ .

Los valores de las cargas eléctricas de los iones en la EC del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fueron tomados asumiendo las asignaciones  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ; y para los iones de cobre se consideraron diferentes alternativas en dependencia del tipo de EC ideal y del sitio cristalográfico considerado, tal como se muestra en la Tabla I.

Como se puede apreciar en la Tabla I se tomó una distribución de cargas para el caso de la EC tetragonal y dos para la ortorrómbica, en las dos primeras se asumieron

sus valores nominales mayormente reportados<sup>3,5</sup>. En el caso de la ortorrómbica II se consideró además que en el sitio Cu(2) se pueden producir fluctuaciones temporales del estado de carga eléctrica  $q$  de los iones Cu(2)<sup>q+</sup> entre los valores de  $+2e$  y  $+3e$  asociados al proceso de la conducción de carga eléctrica que se observa en esta fase; tomándose para los cálculos una carga promedio de  $+2.5e$ . Esta situación podría corresponder, hipotéticamente, a un proceso de conductividad eléctrica debido a saltos electrónicos rápidos que podrían establecerse entre los iones Cu(2)<sup>q+</sup>, producto de los cuales estos en promedio se encontrarían en sitios equivalentes desde el punto de vista cristalográfico. Como un antecedente importante de este tipo de comportamiento, aunque no ha podido ser confirmado en el caso del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , se ha tomado como referencia el comportamiento análogo observado y bien establecido por medio de la Espectroscopía Mössbauer del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>10</sup>

Como el trabajo se ha dirigido a realizar una descripción cualitativa de los valores de  $\Delta E_q$  observados en el  $^{57}\text{Fe}$  mediante la Espectroscopía Mössbauer en muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$ , los cálculos del TGCE fueron realizados solo con respecto a los sitios cristalinos que son ocupados por el  $^{57}\text{Fe}$ , considerándose tanto el Cu(1) como el Cu(2).

Para poder evaluar de una manera sencilla la posible incidencia sobre el TGCE del desorden estructural en los aniones de oxígeno situados en la vecindad a la posición que ocupa el  $^{57}\text{Fe}$ , el término  $(G_{COE})_{i,j}$  se ha limitado *a priori* solo a la primera esfera de coordinación de aniones de oxígeno que rodea a los sitios del Cu que han sido substituidos por el  $^{57}\text{Fe}$ , y ubicados éstos, en primera aproximación, en una matriz de puntos con simetría y sitios disponibles idéntica a la fase cristalina en consideración. Para ello, se han tenido en cuenta reportes experimentales previos<sup>3</sup>, incluyéndose cúmulos sobredopados de oxígeno. Estos últimos presentan una significación particular en la discusión que sigue, dado que su presencia es consistente con una presumida tendencia a la formación de una simetría local octaédrica en la vecindad del sitio Cu(1) dopado con  $\text{Fe}^{3+}$ .

En la figura 1 se muestran las COE estudiadas, representando COE. 5a, COE. 5b y COE. 6 los cúmulos enriquecidos en oxígeno. En general por COE.  $N\alpha$  se designará un COE con un número de coordinación  $N$  de oxígeno y una orientación cristalográfica " $\alpha$ " de estos.

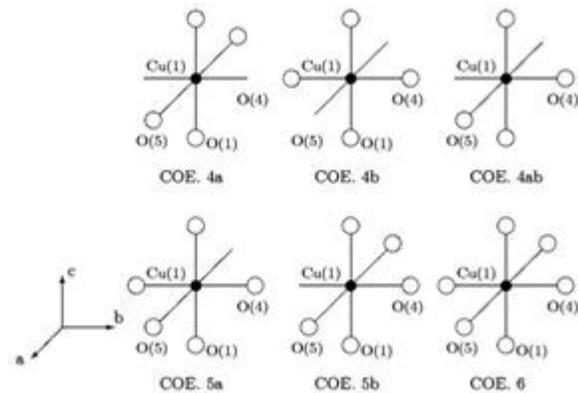
Finalmente, el cálculo del  $\Delta E_q$  referido al  $^{57}\text{Fe}$  en el nivel nuclear de  $I=3/2$  fue realizado mediante la expresión<sup>5,10</sup>:

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} e G_{ZZ} Q \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2} \quad (7)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $Q$  es el momento cuadrupolar nuclear del  $^{57}\text{Fe}$ , cuyo valor aceptado actualmente es de  $0.16 b$ .<sup>11</sup>

### 3 Resultados y discusión

**3.1 Análisis de los resultados para las estructuras ideales.** En la Tabla II se muestran los resultados del TGCE calculados para las EC ideales tetragonal y ortorrómbicas estudiadas. Se muestran también, a manera de referencia, los valores de  $\Delta E_q$  calculados con anterioridad según el modelo de las cargas puntuales.<sup>5</sup>



**Figura 1:** Cúmulos (COE) de oxígeno en la vecindad del sitio Cu(1) ocupado por el Fe considerados en los cálculos.

**Tabla I**

Valores de las cargas eléctricas consideradas en las EC ideales tetragonales y ortorrómbicas del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Sitios Cristalinos	Cargas eléctricas [ $e$ ] <sup>a</sup> de las EC		
	tetragonal	ortorrómbica I	ortorrómbica II
Cu(1)	+1e	+3e	+2e
Cu(2)	+2e	+2e	+2.5e

<sup>a</sup> $e=1.602 \times 10^{-19}$  C (carga eléctrica del electrón).

**Tabla II**

Valores del TGCE ( $G_{ZZ}^{ideal}$  ( $10^{21}$  V/m<sup>2</sup>) y  $\eta$ ) y del  $\Delta E_q$  (mm/s) de las EC ideales (1) ortorrómbica I, (2) ortorrómbica II y (3) tetragonal.

Estructura	Parámetro	Cu(1)	Cu(2)	Cu(1) <sup>4</sup>	Cu(2) <sup>4</sup>
(1)	$G_{ZZ}^{ideal}$	1.628	1,074	1.678	1.009
	$\eta$	0.301	0,111	0.397	0.123
	$\Delta E_q$	2,784	1,814	3.650	2.150
(2)	$G_{ZZ}^{ideal}$	1.511	0.924	-	-
	$\eta$	0.101	0,125	-	-
	$\Delta E_q$	2,551	1,557	-	-
(3)	$G_{ZZ}^{ideal}$	-1.879	1,060	-2.007	1.057
	$\eta$	0.0	0,0	0.0	0.0
	$\Delta E_q$	3,166	1,786	3.850	2.100

<sup>4</sup>Reportado en [5].

En lo que sigue, y para facilitar la comparación de los resultados aquí obtenidos, con los reportados por otros autores, se ha seguido la nomenclatura tomada por Bool-

chand *et al.*<sup>3</sup> para designar los dobletes observados experimentalmente. Conforme a [3], los EM pueden ser deconvolucionados en cuatro dobletes principales denotados como: A( $\Delta E_q = 1.97$  mm/s), B( $\Delta E_q = 0.40$  mm/s), C( $\Delta E_q = 1.10$  mm/s) y D( $\Delta E_q = 1.60$  mm/s); además de dos dobletes que son de muy baja intensidad, el B'( $\Delta E_q = 0.78$  mm/s) y el E( $\Delta E_q < 0.2$  mm/s).

En la Tabla II no se aprecian variaciones significativas en los valores de TGCE para las diferentes EC estudiadas en comparación con los resultados reportados con anterioridad de estudios similares.<sup>5</sup>

Los valores de  $\Delta E_q$  aquí calculados son ligeramente inferiores ya que los reportados fueron calculados para  $Q=0.2$  b. Sin embargo, se observa que los valores de  $\Delta E_q$  obtenidos para el sitio Cu(1) se encuentran muy distantes de cualquiera de las líneas reportadas experimentalmente. Por otro lado, los valores obtenidos para el sitio del Cu(2) son cercanos solamente a los valores de los dobletes experimentales A y D; no concordando esta asignación con la que se reporta en la literatura.<sup>1-3</sup>

Los resultados obtenidos en la estructura ideal indican claramente que, siendo el sitio Cu(1) el que preferentemente es sustituido por el hierro para bajas concentraciones de este dopante, la configuración ideal de los aniones de oxígeno en el entorno más cercano dista grandemente de la correspondiente cuando el Cu es sustituido por el Fe. Por otro lado, la similitud observada entre el valor obtenido aquí para el sitio Cu(2) con los dobletes A y D, podrían estar mostrando que estas componentes de los EM del  $^{57}\text{Fe}$  se relacionarían presumiblemente con cúmulos centrados en el sitio Cu(1) sustituido por el  $^{57}\text{Fe}$  que posee coordinaciones con un número mayor de aniones de oxígeno que la correspondiente a la estructura ortorrómbica ideal, caso típico de la estructura tetragonal del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  dopado con Fe.<sup>1,2</sup>

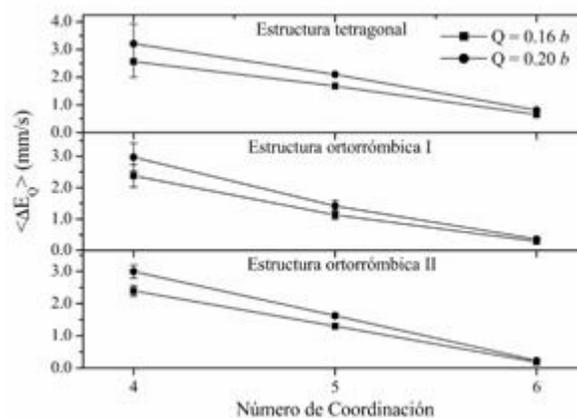
**3.2 Valores de  $\Delta E_q$  calculados en la aproximación de las COE.** Partiendo de la suposición anterior, se consideró primeramente la influencia de la sustitución de los iones de Cu por los de Fe en el sitio Cu(1), teniendo en cuenta para ello los diferentes cúmulos de oxígenos que comprenden las COE introducidas anteriormente en la Figura 1.

En segundo lugar, al tener en cuenta las características de los EM y la clasificación de los dobletes<sup>3</sup>, se consideró que el  $^{57}\text{Fe}$  podría estar eventualmente también ubicado en el sitio cristalino del Cu(2) con dos configuraciones. La primera en forma de pirámide recta, (estructura ideal, caso analizado en la Tabla II y que será designada como COE. 5'c) y la segunda formando una configuración casi octaédrica por la presencia de un átomo de oxígeno extra en la posición  $(0,0, \frac{1}{2})$ . Esta última configuración se ha referido como COE. 6' por su similitud con la del COE. 6 que presenta el sitio Cu(1).

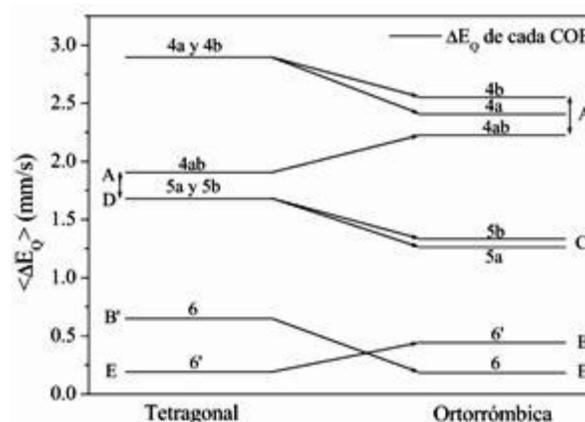
Antes de pasar a exponer y discutir los resultados obtenidos, es necesario establecer el significado físico de las magnitudes aquí calculadas. Debe tenerse presente que para cada una de las COE estudiadas, existe una dis-

persión de valores del TGCE, situándose los  $\Delta E_q$  calculados en una posición cercana a sus valores máximos. Esto está dado por el elevado peso relativo de la contribución del término  $(G_{COE})_{i,j}$  en el valor del TGCE total

calculado. Este puede resultar ser mayor del 50%, mientras que la contribución individual de un defecto situado a partir de la segunda esfera de coordinación no rebasa el 10% del valor total. En segundo lugar, estas contribuciones más distantes del punto de referencia presentan valores cada vez menores en la medida que se encuentran más alejadas y con una frecuencia de ocurrir mayor. La combinación de estos dos factores condicionan, que la ocurrencia de desorden en la segunda y tercera esfera de coordinación se manifieste solo en la magnitud y forma de la dispersión de los  $\Delta E_q$  alrededor de un valor cercano al aquí determinado y que está condicionado directamente por el desorden en la vecindad más cercana.



**Figura 2:** Dependencia de los valores medios y la dispersión del  $\Delta E_q$  con el número de aniones de oxígeno en la primera esfera de coordinación para el sitio Cu(1) en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .



**Figura 3:** Evolución de los valores del  $\Delta E_q$  con los cambios de simetría y del contenido de oxígeno en las muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  en relación con valores experimentales.

La figura. 2 muestra claramente que existe una correlación prácticamente lineal entre los valores medios calculados de  $\Delta E_q$  con la cantidad de oxígeno presentes en

los cúmulos, con una manifiesta tendencia a disminuir su valor en la medida que dicha cantidad aumenta. En las dos configuraciones de cargas estudiadas para la fase ortorrómbica (FO) se observa que los valores promedios de  $\Delta E_q$  son muy cercanos y presentan un comportamiento con el grado de coordinación muy similar; por lo que en lo adelante se hará referencia solo a una de ellas (ortorrómbica I). Se aprecia también que los valores medios de  $\Delta E_q$  para la coordinación  $N=4$  coinciden parcialmente con el valor experimental del doblete A. Por otro lado, las COE con  $N=5$  y 6 presentan valores de  $\Delta E_q$  cercanos a los reportados en los EM.

Dado que el rango de variación de los valores medios de  $\Delta E_q$  con  $N$  cubre bien el correspondiente al de los experimentales, una asignación de estos últimos en función, primero, del número de coordinación y finalmente en base a la distribución espacial de los aniones de oxígeno en la aproximación de las COE, es posible, como se muestra en la figura 3. Con ello se logra dar una explicación consistente y coherente a la evolución que sufren los EM al pasar de la fase tetragonal (FT) deficiente en oxígeno a la ortorrómbica como se expondrá más abajo.

En general, los  $\Delta E_q$  para la FT son superiores a los correspondientes a las ortorrómbicas. Esto podría estar motivado por el hecho de que las distancias  $R_b$  de los aniones de oxígeno de las COE.  $N\alpha$  podrían resultar ser mayores a las aquí aplicadas, dado que la FT no posee aniones de oxígeno ubicados en el plano basal de su estructura y los estudios por Difracción de Rayos X muestran claramente que la adición de oxígeno provoca un aumento de  $R_b$  en la dirección cristalográfica (0,1,0) donde preferentemente estos se sitúan.

Se puede observar también en la figura 3, que los valores de  $\Delta E_q$  para el número de coordinación 4 presentan una dispersión mucho mayor en la FT que en FO. Las COE.  $4\alpha$  y  $5\alpha$  presentan una degeneración parcial para  $\alpha = a, b$  debido a la equivalencia de ambas configuraciones para la simetría tetragonal. Sin embargo, como se aprecia en la figura 3, la dispersión en las COE.  $4\alpha$  es mayor que las que estas configuraciones presentan en las estructuras ortorrómbicas, para la cual esta degeneración parcial se rompe. Esto está asociado al hecho de que la estructura tetragonal presenta una simetría superior a las ortorrómbicas; siendo mucho más sensible el resultado final a las variaciones de la orientación y disposición espacial de los cúmulos de oxígeno.

Conforme a la figura 3, la ruptura de la degeneración en los subniveles energéticos de las COE al pasar de la simetría tetragonal a la ortorrómbica influye en las diferencias observadas en los EM entre la FT y la FO. En adición a lo ya observado para las COE.  $4\alpha$ , este comportamiento adquiere una significación especial para las COE.  $5\alpha$ , ya que puede dar lugar a la aparición de una nueva línea (C) en el EM de esta muestra en la FO. Además esta correspondencia entre las COE  $4\alpha$  y  $5\alpha$  con los dobletes A y C concuerda con el comportamiento ob-

servado experimentalmente en las muestras sinterizadas a alta presión<sup>1,2</sup>; donde ocurre la total extinción del doblete A y se refuerza el C, poniendo en evidencia que con el aumento del contenido de oxígeno observado en estas muestras son predominantes los sitios de coordinación 5 con respecto a los de coordinación 4.

## 4 Conclusiones

La descripción del desorden en el plano basal de la EC del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  mediante la aproximación de las COE ha permitido estudiar de la influencia en los EM del desorden local existente en el plano basal de la estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$ . Este concepto, unido a la forma particular en que se aplicó la aproximación de cargas puntuales, permitió simplificar los cálculos de  $\Delta E_q$  en cuanto a las fluctuaciones en la orientación espacial de las posiciones atómicas situadas en la vecindad de la posición que ocupan los isótopos del  $^{57}\text{Fe}$ .

Una nueva interpretación estructural más refinada de los EM del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  referida a diferentes cúmulos de aniones de oxígeno en el entorno más cercano al sitio que ocupa el  $^{57}\text{Fe}$ , es posible. En contraste con la forma en que habitualmente se aplica la clasificación de Boolchand *et al.*<sup>3</sup>, la correspondencia entre las líneas de las contribuciones principales observadas en los EM del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Fe}_y\text{O}_{7-x}$  y las COE estudiadas, es múltiple y dependiente también del tipo de estructura cristalina.

Sobre esta base, fenómenos espectroscópicos conocidos como son la ocurrencia de solapamiento, de ruptura de la degeneración y la aparición de nuevas líneas en los EM debido al cambio de simetría de la EC y su influencia en los COE al aumentar el contenido de oxígeno en las muestras se pueden hacer corresponder con los hechos reportados experimentalmente, incluidos los reportados recientemente para la FT rica en oxígeno.<sup>1,2</sup>

## Agradecimientos

El presente estudio ha sido financiado por la Agencia de Energía Nuclear y Tecnologías de Avanzada del Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente de Cuba mediante el proyecto PRN/7-2/9.

## Referencias

1. Y. H. Liu, G. C. Che, K. Q. Li, and Z. X. Zhao, "Superconductivity and Mössbauer effect of  $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7-x}$  superconductors synthesized by high pressure", *Phys. Rev. B* 71, 104503 (2005).
2. Y. H. Liu, G. C. Che, K. Q. Li, Z. X. Zhao, Z. Q. Kou, N. L. Di, and Z. H. Cheng, "The influence of local structure on superconductivity in  $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7.41}$ ", *Physica C* 418(1-2), 63 (2005).
3. P. Boolchand and D. McDaniel, "Progress in Mössbauer Spectroscopy of High-Temperature Superconductors", *Hyperfine Interactions* 72, 125 (1992).
4. A. Santoro, *Chemistry of Superconductor Materials*

(Noyes Publications, USA, 1991).

5. I. S. Lyubutin, V. G. Terziev, T. V. Dmitrieva, and V. P. Gor'kov, "Lattice Sum Calculation and Electric Field Gradients for Orthorhombic and Tetragonal Phases of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ", *Phys. Lett. A* 137(3), 144 (1989).

6. Z. M. Stadnik, "Electric Field Gradient Calculations in Rare-Earth Iron Garnets", *J. Phys. Chem. Solids* 45(3), 311 (1984).

7. B. I. Belevtsev, I. Volchok, N. D. Dalakova, V. I. Dot-senko, L. G. Ivanchenko, A. V. Kuznichenko, and I. I. Lagvi-nov, "Effect of  $\gamma$ -irradiation on superconductivity in polycrys-talline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ", *Phys. Stat. Sol. (a)* 181, 437 (2000).

8. I. Pinera, C. M. Cruz, Y. Abreu, and A. Leyva, "De-termination of Atomic Displacements Distribution on YBCO superconductor induced by Gamma Radiation", *Phys. Stat. Sol. (a)* 204, 2279 (2007).

9. A. Saul and M. Weissmann, "Calculation of nuclear quadrupole splitting in high-Tc superconductors", *Phys. Rev. B* 42, 4196 (1990).

10. D. Barb, *Gundlagen and Inwendenger der Mössbauer-spektroskopie* (Akademie-Verlag; Berlin, 1980).

11. P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of  $^{57}\text{Fe}$ ", *Phys. Rev. Lett.* 75, 3545 (1995).