

# 高温超导体 $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的穆斯堡尔研究\*

陈志谦 郑仁蓉 殷传宗

(西南师范大学物理系, 重庆 630715)

## 摘 要

本文对掺 0.5% Fe 的高温超导氧化物  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  进行了大温度范围 (1.4K—700K) 的穆斯堡尔研究, 分析了 Fe 的价态与环境。Fe 在氧化物中存在四个亚晶位 (Fe(A)、Fe(B)、Fe(C)、Fe(D)), 其中 Fe(A)、Fe(B) 和 Fe(C) 占据氧化物中 Cu(1) 的位置, 只是氧配位不同; Fe(D) 独占 Cu(2) 位置。Fe 在亚晶位 B 和 D 上分别为高自旋 4+ 和 3+。在磁场的作用下, 氧化物呈现织构效应。

## 一、引 言

自从高温超导体  $RBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$  (以下简称 1-2-3 氧化物) 发现以来, 人们对它的微观结构及其特性作了一些研究<sup>[1-6]</sup>。其中 R 为稀土元素 (Y、Gd、Eu 等), 它们彼此替换对该氧化物的超导转变温度  $T_c$  并无多大影响; M 是为进一步探明其超导结构和机理而掺入的改性元素或探针元素 (如 Ti、V、Cr、Mn、Co、Fe、Ni 和 Zn 等)。当一定量的 Fe、Co、Ni 和 Zn 对 Cu 进行替代时, 转变温度将有所下降; 而等量的 Ti、V、Cr、Mn 替代 Cu 对  $T_c$  的影响却不是很大<sup>[7]</sup>。但当替代元素的量过高时 (对于 Fe~5%), 将严重影响 1-2-3 氧化物的超导性能, 使之从超导态转变为半导体。另外, 氧的含量对转变温度也有较明显的影响。当  $\delta \rightarrow 0$  时,  $T_c \sim 92K$ ; 但当  $\delta \rightarrow 0.5$  时,  $T_c \rightarrow 0K$ , 这时 1-2-3 氧化物由正交相转变为四方相。

由中子衍射实验得知, Cu 在 1-2-3 氧化物中存在着两个位置, 即 Cu(1) 与 Cu(2)。Cu(1)

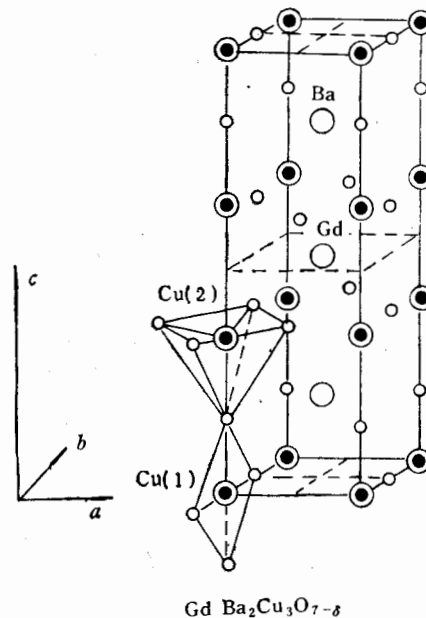


图1  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的晶体结构

本文 1991 年 7 月 8 日收到。

\* 重庆市博士基金会部分资助。

由于  $a$  轴上缺少两个氧成为正方平面配位; Cu(2) 由于  $c$  轴上缺少一个氧而成为正方锥配位,如图 1 所示。目前,已有人利用 Fe 作为探针对 1-2-3 氧化物的磁性问題做了一些研究<sup>[8-10]</sup>。在一般的金属与合金超导材料中,超导电性与磁有序是互不相容的。而 1-2-3 氧化物在低于液氮温度时却存在着磁有序。两者共存的原因可能主要在于稀土离子位于两个  $\text{CuO}_2$  平面之间的缘故,如图 1。尽管有人利用 Fe 作探针对 1-2-3 氧化物做了一些研究,但 Fe 在氧化物中的价态与位置以及其它一些问题至今尚未最后解决。本文将针对这些问题做进一步的探索。

## 二、实 验

利用一般方法合成  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-x}$  ( $x = 0.005$ )。掺如此少量 Fe 的目的是为了减少 Fe 对 1-2-3 氧化物超导性能的影响,同时也降低 Fe-Fe 间的相互作用,使 Fe 成为真正的探针元素。X 射线衍射结果表明,合成的 1-2-3 氧化物为正交单相。由直流磁化率  $\chi_g = M_g/M$  的测量得出  $T_c \sim 90.6\text{K}$  (此处定义  $T_c$  为  $\chi_g = 0$  时的温度<sup>[11]</sup>)。实验采用 100mCi 的  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  放射源,用变加速穆斯堡尔谱仪(正弦波驱动)测出 1.4K 至 700K 温度范围的穆斯堡尔谱。然后在 VAX 计算机上对实验谱的速度坐标进行线性化处理并按洛伦兹曲线进行迭代拟合。整个实验与计算是在柏林自由大学进行的。由于我们的穆斯堡尔谱具有很宽的温度范围,有利于从谱线随温度的变化情况来认识 1-2-3 氧化物的超导特性。

## 三、分析与结果

温度范围从 1.4K 至 700K 的  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005})_3\text{O}_{7-x}$  的穆斯堡尔谱如图 2 所示。由谱线宽度的合理性来看,所有谱线均由 A、B、C、D 四条亚谱组成。这意味着 Fe 在 1-2-3 氧化物中共有四种亚晶位,分别记为 Fe(A)、Fe(B)、Fe(C) 和 Fe(D)。温度为 80K 时各亚晶位的穆斯堡尔参量如表 1 所示。从表 1 可以看出,亚晶位 D 的相对面积最小,只占 9.5% 左右。

表 1 80K 时穆斯堡尔参量

亚晶位.	ISO(mm/s)	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	Rel. A(%)
Fe(A)	0.003	2.00	27.0
Fe(B)	-0.156	1.49	31.0
Fe(C)	-0.008	1.31	32.5
Fe(D)	0.205	0.50	9.5

从图 2 可以看出, $^{57}\text{Fe}$  的磁分裂发生在 Gd 亚格有序的温度 ( $T_N = 2.25\text{K}$ )。在低温 ( $T < 2.6\text{K}$ ) 下,谱线产生磁增宽效应。通过计算得出,这种磁增宽意味着 A、B、C 亚晶位有着正的 EFG (electric field gradient),这与 R. A. Brand 等人的结果一致<sup>[12]</sup>。在 10K—300K 的温度范围内,亚谱 D 的相对强度几乎不随温度发生变化,而亚谱 B 的相对

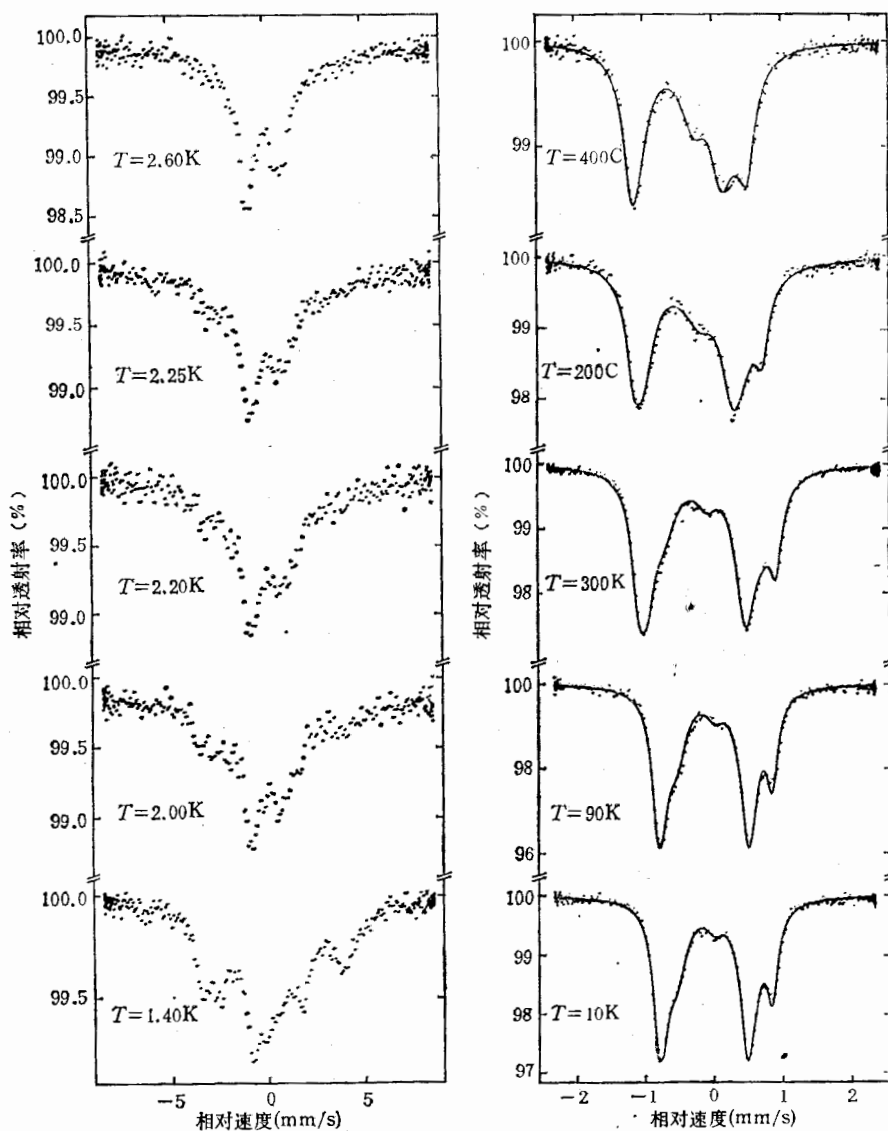


图 2 1.4K—700K 的穆斯堡尔谱

强度的增加( $\sim 30\%$ ),是以亚谱 A 和亚谱 C 的相对强度的减少为代价的,如图 3。由此得到 Fe 在各亚晶位的德拜温度的关系为:

$$\theta_D(B) > \theta_D(D) > \theta_D(A), \theta_D(C).$$

同时还可以得到,对于亚晶位 A、B、C,随着温度的升高,Fe 的氧配位似乎有所变化。这种变化在温度增加到 400K 以后较为显著。

由于亚谱 A、B、C 的相对强度之和与温度无关,可以认为,Fe(A)、Fe(B) 和 Fe(C) 占据 1-2-3 氧化物中同一 Cu 的位置,只是其氧配位不同;而 Fe(D) 占据另一 Cu 的位置。在 Fe 的四个亚晶位中,Fe(B) 具有最高的氧配位,其同质异能移表明为高自旋  $\text{Fe}^{4+}$ 。Fe(A) 的氧配位似乎最低。对于 Fe(D),其同质异能移表明为  $\text{Fe}^{3+}$ 。

当测量温度高于 500K 后,可观察到亚谱 C 的相对强度有突然的减少,且在零速度附近出现新的结构,如图 2。这意味着吸收体中氧的区域浓度比低温情形有所减少,可能是在升温过程中氧从 1-2-3 氧化物中部份逸出造成的。当测量温度高于 700K 以后,氧在高温作用下大量逸出,谱线表明此时 1-2-3 氧化物变为四方相(图未列出)。

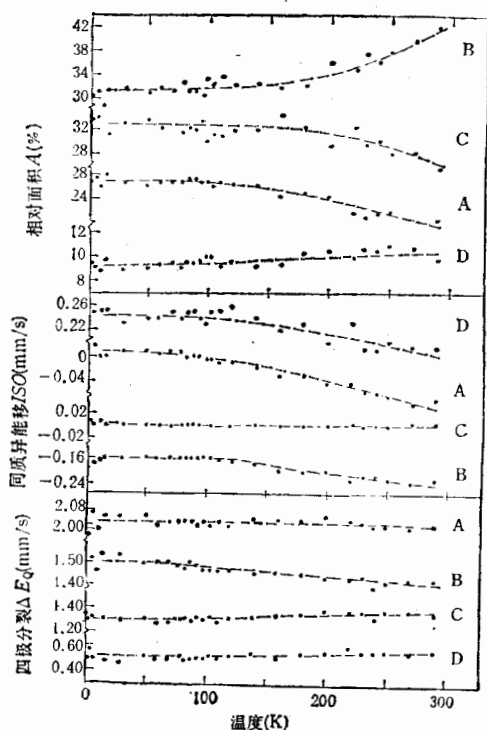


图 3 各亚晶位参量随温度变化的实验曲线

B 位的 EFG 的主轴垂直与  $c$  轴。我们的这个发现与 Boolchand<sup>[13,14]</sup> 等人对 Y 系所得的结论一致。

表 2 定向后 80K 时穆斯堡尔参量(其中  $\theta$  为  $\gamma$  射线与磁场的夹角)

亚晶位	ISO(mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Rel. A(%)	$\theta(^{\circ})$
Fe(A)	0.003	2.03	27.4	63.8
Fe(B)	-0.164	1.45	40.6	61.8
Fe(C)	0.055	1.35	27.0	63.0
Fe(D)	0.343	0.54	5.0	40.2

#### 四、讨论与结论

对于高  $T_c$   $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的超导机理,最初人们认为是 Cu(1) 层的 Cu-O 链起关键作用。但是,随着 Bi 系高  $T_c$  的发现<sup>[15]</sup>,人们并未在 Bi 系结构中找到 Cu(1) 的 Cu-O 链。目前,人们普遍认为是 Cu(2) 层起主导作用。但近来也有人认为,在 1-2-3 氧化物中, O(4) 起了关键作用。其理由是 O(4) 连接了 Cu(1) 与 Cu(2),使晶体结构呈稳定状态<sup>[16]</sup>。不过,在我们利用掺铁的穆斯堡尔谱研究中,并未观察到这种现象。而且它也

为了进一步探明 1-2-3 氧化物的超导电特性,我们把多晶粉末样品放在场强为 6T 的磁场中进行定向处理,然后再进行穆斯堡尔测量。温度为 80K 时的穆斯堡尔参量如表 2 所示。通过计算与分析可知,对于亚晶位 D,其  $V_{zz} < 0$  ( $V_{zz}$  为电场梯度主轴分量)。前面已经得出,对于亚晶位 A、B、C,其  $V_{zz} > 0$ 。由于在 1-2-3 氧化物中,Cu(2) 的  $V_{zz}$  是负的<sup>[13]</sup>。因此对于 Fe 而言,Fe(A)、Fe(B)、Fe(C) 进入 1-2-3 氧化物中 Cu(1) 的位置,而 Fe(D) 进入 Cu(2) 的位置。通过分析还可知,谱线呈  $c$  轴平行于磁场的织构效应,且 A 位与

很难解释掺铁浓度对超导转变温度的影响。从我们的研究看, 还是 Cu(2) 起关键作用。

根据前面的实验及分析, 可得出如下结论:

- 1) Fe 在 1-2-3 氧化物中具有四个亚晶位, 其中 Fe(A)、Fe(B) 和 Fe(C) 都处于 Cu(1) 位置上, 而 Fe(D) 占据 Cu(2) 位置。且有  $\theta_D(\text{B}) > \theta_D(\text{D}) > \theta_D(\text{A}), \theta_D(\text{C})$ 。
- 2) Fe 在 B 位上为高自旋 4+, 在 D 位上为 3+。
- 3) 多晶粉末样品在磁场中受到定向后, 产生织构效应。

本文作者之一陈志谦对 G.] Wortmann 教授的指导表示深切的感谢, 同时对 M Bergold 女士在前期和计算工作中给予的帮助致以谢意。

### 参 考 文 献

- [1] T. Siegrist, S. Sunshine et al., *Physical Review*, **13**(1987), 7137.
- [2] M. A. Meno, L. Soderholm et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1) (1987), 57.
- [3] J. D. Jorgensen, M. A. Meno et al., *Physical Review*, **7**(1987), 3608.
- [4] J. Fontcuberta, X. Obradors et al., *Condensed Matter*, **73**(1988), 143.
- [5] A. Nath, S. Nagy et al., *Solid State Communications* **2**(1988), 181.
- [6] A. Simopoulos and D. Niarchos, *Physical Review*, **13**(1988), 8931.
- [7] 杨应昌等, *物理学报*, **1**(1990), 111.
- [8] H. Tang, Z. Q. Qiu et al., *Physical Review*, **7**(1987), 4018.
- [9] Z. Q. Qiu, Y. W. Du et al., *J. Magnetism and Magnetic Material*, **78**(1989), 359.
- [10] 都有为等, *物理学报*, **3**(1990), 472.
- [11] E. Baggio-Saitovich et al., *Physical Review*, **13**(1988), 7967.
- [12] R. A. Brand et al., *Physica*, **C156**(1988), 539.
- [13] K. Donnelly et al., *Physica*, **C156**(1988), 579.
- [14] P. Boolchand et al., *Physical Review*, **16**(1988), 11313.
- [15] Bremert, C. Michaelsen et al., *J. Applied Physics*, **65**(3) (1989), 1018.
- [16] 孟建等, *低温与超导*, **1**(1990), 54.

## Mössbauer Study of $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

CHEN ZHIQIAN ZHENG RENRONG YIN CHUANZONG

(Department of Physics, Southwest China Normal University, Chongqing 630715)

### ABSTRACT

$^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectra of  $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x=0.005$ ) are studied at a wide temperature range (1.4K—700K), and the valence states and surroundings of iron cations are analyzed. There are four sites for Fe: A, B, C and D. Fe(A), Fe(B) and Fe(C) occupy Cu (1) sites with different O-coordinations. Fe(D) is attributed to a Cu(2) site with only one defined O-surrounding. The Fe cations are identified as high spin 4+ at site B and 3+ at site D. Alignment of powder absorber in a magnetic field leads to small texture effects.