

高 T_c $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Fe 的结合 强度与氧配位

陈志谦

(西南师范大学物理系, 重庆 630715)

摘要

本文对不同氧浓度的 $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ 系(其中 $x=0.005-0.01$)进行了温度范围从 20K 到 300K 的 ^{57}Fe 穆斯堡尔谱分析。处于正交相的谱具有四条四极双线, 其中三条来自 Cu(1)位, 而具有最小四极分裂值的一条来自 Cu(2)位。从各谱线相对强度对温度的依赖关系, 可得 Cu(1)位置上不同区域的德拜温度。织构样品用来分析各四极双线的极化情况。以幻角测量时, 可得 Cu(1)位的振动各向异性(Goldanskii-Karyagin Effect)。Cu(1)位上最大的四极分裂双线表明其具有最低的德拜温度和最强的振动各向异性。

一、引言

对新发现的陶瓷高 T_c 超导体进行穆斯堡尔研究一直是人们感兴趣的课题。大多数的探索都集中在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-1-2-3) 系以及同形的 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R-1-2-3) 系(其中 R 为稀土离子)^[1]。穆斯堡尔同位素 ^{155}Gd 、 ^{161}Dy 、 ^{166}Er 、 ^{169}Tm 以及 ^{170}Yb 多用来分析由这些稀土元素产生的磁性问题, 同时也用来研究与超导特性相关的一些异常特性^[2,3]。 ^{57}Fe 是用得最多的同位素, 但由于 Fe 既占 Cu(1)位又占 Cu(2)位, 在研究中有些问题也很难解释清楚。由于 Fe 在化学特性上不同于 Cu, 因而将影响其超导特性。不过另一方面, ^{57}Fe 已成功地解释了 Cu(2)位的磁性, 特别是由于氧浓度的变化而从超导态到磁有序态的跃迁情况^[4]。

自利用 ^{57}Fe 研究 1-2-3 系一开始, 就发现在 1-2-3 系中存在着与超导特性相联系的异常特性, 例如在 T_c 附近无反冲分数(f 因子)出现下凹^[5]。要解释这种现象, 首先必须测出 Y-1-2-3 或 R-1-2-3 系中各晶位上的超精细参量和 f 因子对温度的依赖关系。在本文中, 将仔细分析 ^{57}Fe 在 Gd-1-2-3 系中不同位置上的特性。从相同样品测得的谱线与氧浓度、温度以及相对于 γ 射线的极化方向(用高度织构的样品)成函数关系。

二、实验

样品由一般方法制备^[6]。其均匀性由 X 射线衍射检查过, 格点参数与超导特性同 Gd-

1-2-3系的非常接近。含0.5%Fe的样品其 $T_c \sim 91.6\text{K}$, 转变温度的宽度为1.5K。

^{57}Fe 的穆斯堡尔谱由在室温下放置的 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 源测得。样品放在具有交换气系统的He低温恒温器中。在对 f 因子的测量中, 所用的 γ 射线探测仪为正比计数器。多晶样品(非织构的)混合在 B_4C 粉末中; 定向样品(掺和在石腊中)压在两层Be或聚酯薄膜窗口之间。由X射线衍射可以证明微晶具有 c 轴垂直于 γ 射线的取向。关于制备Gd-1-2-3织构样品的详细过程可在很多文献中查到^[7]。

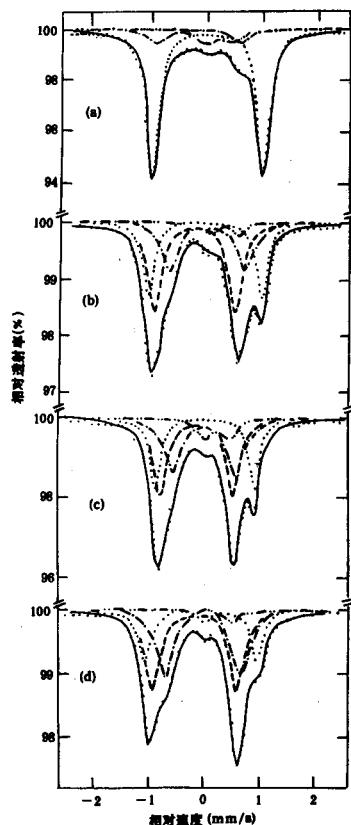


图1 掺0.5%Fe的Gd-1-2-3在77K时的穆斯堡尔谱, 氧含量从(a)到(d)逐渐增加

图中各亚谱线为A:···; B:—; C:—·—·; D:—·—····.

图2, 图3中亦相同

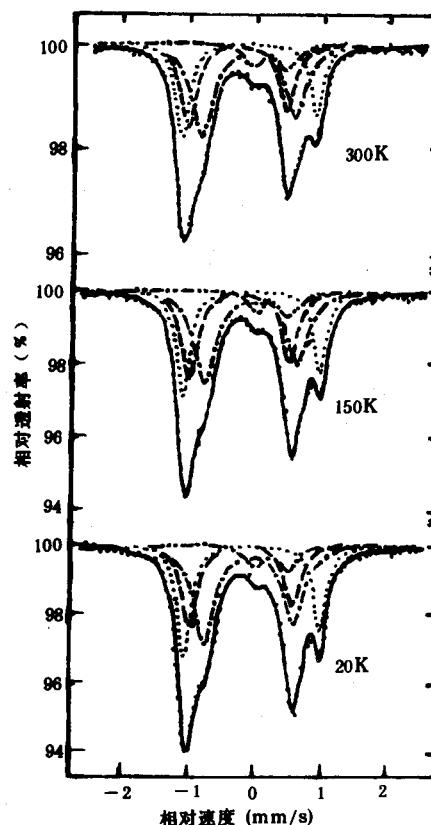


图2 掺1%Fe的Gd-1-2-3在不同温度下的穆斯堡尔谱

三、结果与讨论

首先分析一批处于正交相的 $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.995}\text{Fe}_{0.005})_3\text{O}_{7-\delta}$, 只是它们的氧含量不同。氧含量不同的样品可由在氧化过程中用不同的热处理方法或不同的冷却速率得到^[6,7]。图1所示的谱是在77 K时所测得的。谱形明显的变化是由氧含量变化所导致的具有不同氧环

境的 Cu(1)位置上相对强度的剧烈变化而引起的。在以前的研究中, 我们按四条对称的四极分裂双线来拟合谱线, 并根据四极分裂值的大小分别把四条亚谱记为 A、B、C 和 D(其超精细参量的典型值见参考文献[8])。具有最大四极分裂值的亚谱 A($\Delta E_Q = 2.00 \text{ mm/s}$)在谱线(a)中占 74%, 而在(d)中却下降到 21%。亚谱 B 的同质异能移最小, 其 $\Delta E_Q = 1.49 \text{ mm/s}$, 它在谱线(d)中占据主位, 但在(a)中却没有。亚谱 C 的 $\Delta E_Q = 1.31 \text{ mm/s}$, 随着氧含量的增加, 它也同 B 一样增大。在拟合精度内, 亚谱 D 在(a)、(b)、(c)、(d)中都保持在 6—8%。我们认为, 亚谱 A、B、C 来自 Cu(1)位, 而 D 来自 Cu(2)位。许多掺铁的 Y-1-2-3 和 R-1-2-3 系的穆斯堡尔研究也得出类似结果。然而, 需要指出的是, 在 Y-1-2-3 和 R-1-2-3 系中, B 位和 C 位的超精细参量可能会有所不同, 如同其它文献讨论的一样^[7]。在拟合中双线 B 和 C 的超精细参量存在着很密切的相关性(见图 1)。由于 B、C 两谱在正速度一边重迭, 让 B 位的 ΔE_Q 值略大, 而 C 位的略小方能得到较满意的拟合。各谱中亚谱 A 的线宽最小, 表明其具有较确定的氧环境。

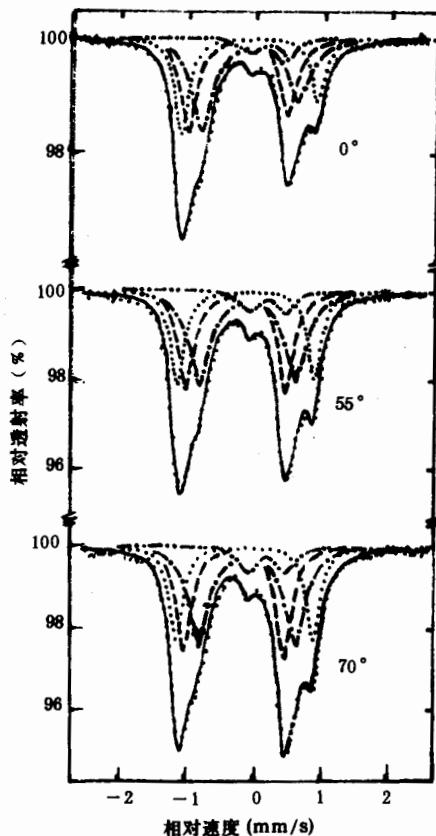


图 3 300K 时不同极化方向的 Gd-1-2-3(含 Fe~1%) 的穆斯堡尔谱

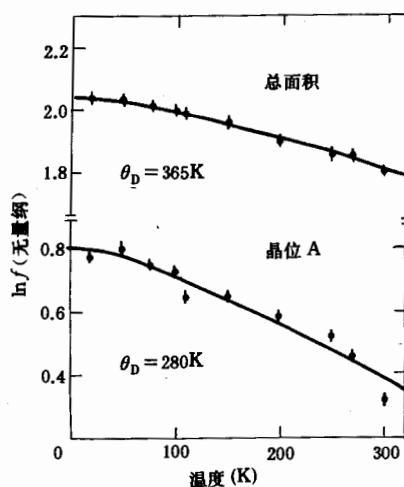


图 4 A 位和总谱线 f 因子的德拜曲线

由于实验中亚谱 C 的线宽最大, 表明其具有最不确定的(或多于一个的)氧环境。图 1 中四条谱线均可按四条亚谱较好地拟合(且它们的超精细参量值在图 1 各种情况下基本相同)这一事实, 说明这些亚谱实际上描述了四套不同的点阵。在下面的分析中可进一步证明这一点。

现在, 再来讨论 $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_3\text{O}_{7-\delta}$ 在 20K 至 300K 的穆斯堡尔谱, 如图 2。在这个温度范围内, 谱线形状不受磁有序(产生于 10K 以下)和氧扩散(产生于 300K 以上)的影响。在所有的谱线中, 各亚谱的线宽均保持不变, 但相对强度却随温度发生变化。这点对

亚谱 A 特别明显,其相对强度从 28%(20K)减少到 24%(300K). 我们把这个变化绘于图 4 中,它给出了亚谱 A 和谱线总面积 f 因子的德拜温度曲线. 折合出的亚谱 A 的有效德拜温度为 280(10)K. 这个值显然比总吸收强度导出的 365(5)K 低很多. 这一事实表明 Fe 在 A 位比在其它位置上束缚较松. 因此可以认为在 A 位上邻近的氧原子数最少. 这一结论也得到前面所述的,在最低(最高)氧含量的样品中亚谱 A 最多(最少)这一事实的支持. A 位的同质异能移最大(与 B 位和 C 位的相比)这一事实也同样支持了这个结论.

最后再简单地讨论一下对织构样品(Fe 含量为 1%)的测量所得的结果. 图 3 给出的谱其织构轴具有 3 种不同的取向(相对于 γ 射线的方向). 其中双线 A、B、C 表现出相似的极化关系,即随着倾角的增加,正速度边的分量也随之增加. 而双线 D 的情况却恰好相反. 关于在不同取向时各位置对角度的相关性的报导可在别的文献中找到^[7]. 有趣的是,在倾角为 54. 7° 测量的谱表明,各亚谱左右两分量距 1 : 1 比率很小但仍有可分辨的偏离(如同幻角时所期待的那样). 这意味着 Cu(1) 位置上的德拜-华勒因子是各向异性的. 在谱图中,双线 A 再次表现出最大的偏离,说明其 Fe 离子在晶相 $a-b$ 平面的振幅大于沿 c 轴的.

还应该指出的是,在我们利用⁵⁷Fe 对 Gd-1-2-3 系的观测中,没有观察到 f 因子的异常性或与超导特性相联系的异常谱线增宽.

参 考 文 献

- [1] see, e.g. : Proc. ICAME'89: Hyperfine Interactions 55(1990).
- [2] H. J. Bornemann et. al. , *J. Phys. F* 15(1987), L337.
- [3] G. Wortmann et. al. , *Phys. Lett.* A 126(1988), 434.
- [4] I. Nowik et. al. , *Phys. Rev. B* 33(1988), 6677.
- [5] V. M. Cherepanov et. al. , *JETP Letter*, 47(1988), 425.
- [6] G. Wortmann et. al. , *Hypersine Interactions*, 50(1989), 555.
- [7] P. Hettkamp et. al. , "Mössbauer Effect of High Tc 1-2-3 Systems", to be Published.
- [8] 陈志谦等, 高能物理与核物理, 16(1992), 385.

Binding Strength and Oxygen Coordination of the Fe Sites in High T_c $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

CHEN ZHIQIAN

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

ABSTRACT

The $\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ system with $x=0.005-0.01$ and various oxygen concentrations was investigated by ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy in temperature range 20K to 300K. The spectra of the orthorhombic phase were analyzed with four quadrupole doublets. Three of them were attributed to substitutional Cu(1) sites and one (with the smallest quadrupole splitting) to the substitutional Cu(2) site. From an analysis of temperature dependence of the relative site intensities, different local Debye temperature for the Cu(1) sites were derived. Highly textured absorbers were investigated to study the polarization dependence of the four quadrupole doublets. Measurements at the magic angle gave evidence for a vibrational anisotropy (Goldanskii-Karyagin effect) of the Cu(1) sites. The Cu(1) site with the largest quadrupole splitting exhibited the lowest Debye temperature and the largest vibrational anisotropy.