

# 铋系超导体超精细相互作用研究\*

李 阳 曹国辉 马如璋

北京科技大学材料物理系,北京 100083

1993年3月12日收到

利用变温穆斯堡尔谱研究了铋系高  $T_c$  氧化物超导体在正常态上及正常态-超导态转变过程中晶格振动的性质。穆斯堡尔谱无反冲因子的测量结果表明,在超导转变温度以上的 120 K 和 200 K 附近的两个温区上,分别出现了明显的铜-氧层晶格软化效应。这种晶格振动的异常行为,是超导转变的前驱效应。同质异能移位和无反冲因子得到德拜温度  $\theta_D$  为 310—350 K。测量同质异能移位、四极劈裂和谐线线宽也观察到超导转变前晶格的反常变化行为和 d 电子的离域效应。

PACC: 7680; 7470V; 6320

## 一、引 言

自从金属型 A15 结构的高  $T_c$  超导体被发现以来,出现在超导转变温度以上的晶格不稳定效应一直是人们研究的热点。对于具有 A15 结构的化合物  $Nb_3Sn$  ( $T_c = 18.2$  K) 和  $V_3Si$  ( $T_c = 17.0$  K) 分别在  $T_m = 43—50$  K 和  $20—25$  K 的温度区间内发生从立方相到四方相的“马氏体”结构相变<sup>[1,2]</sup>。大量实验证明对于 A15 型超导体结构上的转变和超导电性上的转变有着密切的联系<sup>[3]</sup>。自从新型的高  $T_c$  氧化物超导体被发现后<sup>[4]</sup>,人们对在这些新型氧化物超导体(如钇系、铋系和铌系材料)中是否仍存在超导转变前的晶格不稳定性这个问题更加感兴趣,特别地,人们想知道这种晶格不稳定性是否是高  $T_c$  氧化物超导体和 A15 型超导体的共同特征,进而有助于超导转变机制的研究。

变温穆斯堡尔效应作为晶格结构上的局域探针可显示穆斯堡尔核素所在处的晶格振动行为,直接得到原子均方位移的变化情况。同时通过同质异能移位、四极劈裂和谐线线宽的测量,还可以得到其他有用的信息。因此,穆斯堡尔谱是研究高  $T_c$  氧化物超导体晶格振动行为随温度的重要手段。

最近  $^{119}Sn$  和  $^{57}Fe$  穆斯堡尔谱已经应用于超导体  $EuBa_2(Cu,Sn)_3O_{7-y}$ <sup>[5]</sup>,  $YBa_2(Cu,Sn)_3O_{7-y}$ <sup>[6,7]</sup> 和  $YBa_2(Cu,Fe)_3O_{7-y}$ <sup>[8,9]</sup> 的结构和晶格振动行为的研究中。尽管仍然有许多争论,但是许多实验证实铜晶位上确实存在晶格振动模式的软化。

本文通过变温穆斯堡尔谱的测量,研究铋系高  $T_c$  氧化物超导体在正常态和正常态-超导态转变过程中的晶格振动行为。

\* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题。

## 二、实 验

为了尽可能消除 2212 相得到单相性较好的 2223 相超导样品, 我们采用了富钙富铜的名义成份制备铋系高温相样品. 首先将适量的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (74%  $^{57}\text{Fe}$ ) 的粉末按名义成份  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  ( $x = 0, 0.06$  和  $0.08$ ) 均匀混合, 在  $800^\circ\text{C}$  初烧 24h 后, 炉冷后研碎加压成型, 再在  $880^\circ\text{C}$  终烧 240h, 然后分别在  $650^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  退火处理 10h 后炉冷至室温. 从样品制备实验的结果中发现, 配比为  $[\text{Bi}, \text{Pb}]:[\text{Sr}]:[\text{Ca}]:[\text{Cu}, \text{Fe}] = 2:2:3:4$  较之  $2:2:2:3$  配比明显地有利于 2223 相形成.

超导样品的交流磁化率是利用交流互感电桥测得的. 用四接头方法测量样品电阻时的工作电流为 10mA. 穆斯堡尔谱测量是在国产 FH-451 和牛津 MS-500 穆斯堡尔谱仪上完成. 被测超导样品被置于液氮冷阱中, 温控范围为  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .  $^{57}\text{Co}$  放射源置于室温下并被按三角波方式驱动. 所测得的穆斯堡尔谱用  $\alpha\text{-Fe}$  室温谱标定. 利用飞利浦 PW1700X 射线衍射仪对样品进行物相分析.

## 三、结果与讨论

### 1. 样品的结构和超导电性

超导样品的交流磁化率和电阻随温度变化的测量结果如图 1 所示. 成分为  $x = 0, 0.06$  和  $0.08$  的样品的零电阻温度分别为 105K, 93K 和 90K. 可见随着铁含量的增加,  $T_c$  值降低, 但掺铁样品仍表现出较好的单相性.

样品的晶体结构由 X 射线粉末衍射方法测定. 不掺铁和有铁掺杂样品的 X 射线衍射

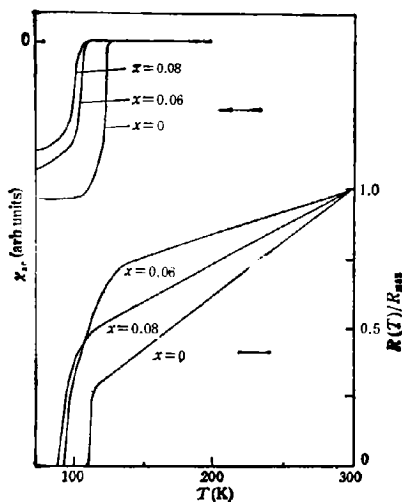


图 1 超导样品  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  ( $x = 0, 0.06$  和  $0.08$ ) 的电阻与交流磁化率的温度曲线

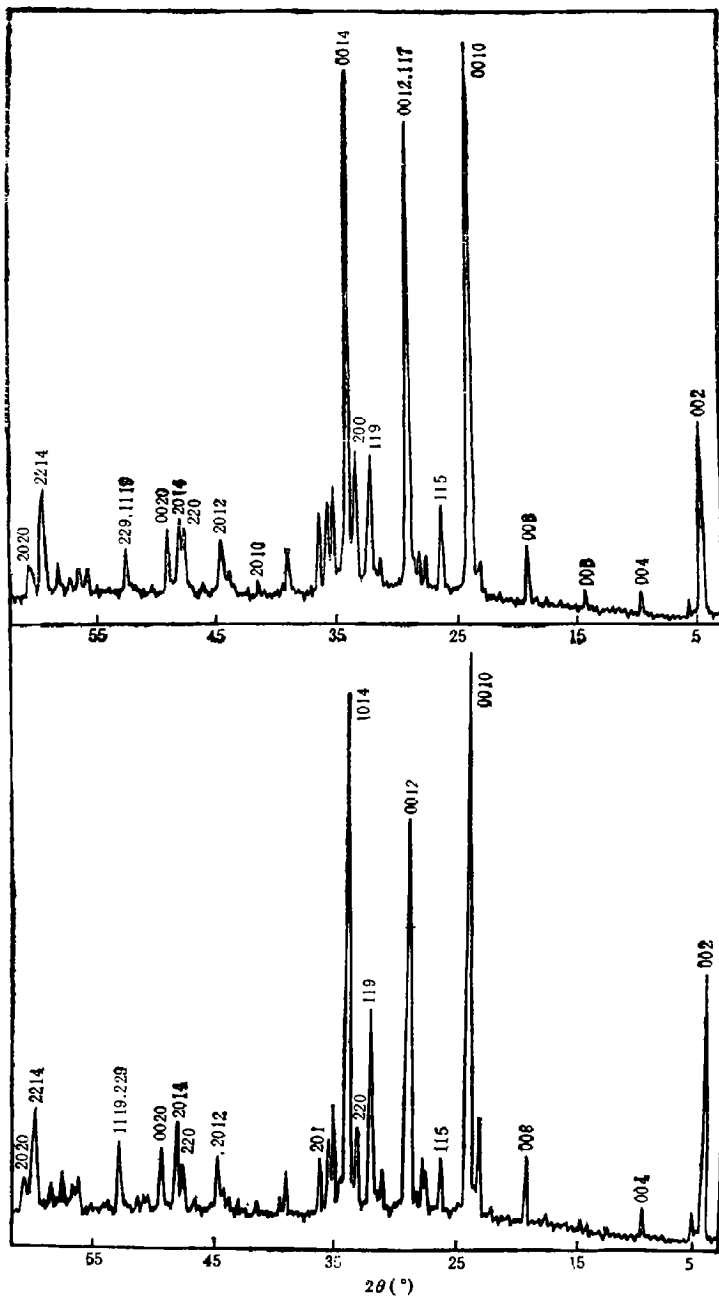


图2 超导样品  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_2\text{O}_y$  ( $x = 0$  和  $0.08$ ) 的X射线衍射谱

谱分别如图2和图3所示,表明样品中为2223相(110K相)、2212相(80K相)、过量残留的CuO及其他少量杂相所共存。尽管为了有助于2223相的生成,而采用非当量的名

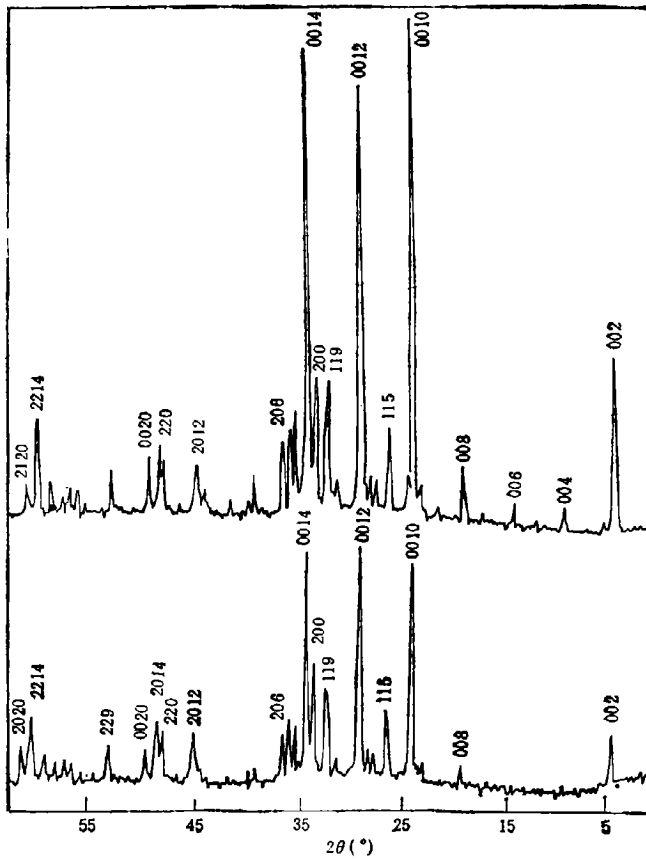


图3 超导样品  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.06$ ) 的较小结构 (a) 和较大结构 (b) 的X射线衍射谱

义成分 2234, 但所观察到的大多数衍射强峰可用 2223 四方相 ( $a = 0.54\text{nm}$  和  $c = 3.71\text{nm}$ ) 标定。特别地在各样品中低温相和高温相的特征峰(001)峰强度之比  $I_{2223}(001)/I_{2223}(001)$  很小, 因此在各样品中的 2223 相为主相, 其他相含量较少, 因此, 以下的讨论将主要集中在 2223 相上。值得注意的是由于 2223 相具有层状结构, 样品经反复研磨后, 易沿  $a$ - $b$  层解理, 表现出很强的织构特性,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.06$ ) 织构和非织构样品的X射线衍射谱如图 3(a)和 3(b)所示。反复研磨使(001)峰增强,  $c$  轴为择优取向。

## 2. $^{57}\text{Fe}$ 穆斯堡尔谱分析

室温下样品 I ( $x = 0.08$ )、样品 II ( $x = 0.06$ ) 和样品 III (织构的  $x = 0.06$ ) 的穆斯堡尔谱如图 4 所示。样品 I 和样品 II 的谱线为一略有不对称的宽化的双峰, 谱线宽度  $\Gamma \sim 0.4\text{mm/s}$ , 远大于自然线宽。可见样品中铁原子占位具有多种不同的局域环境, 有一个很宽的分布。从铁与铜在电子结构和化学亲和势上的诸多相似性考虑, 铁原子半

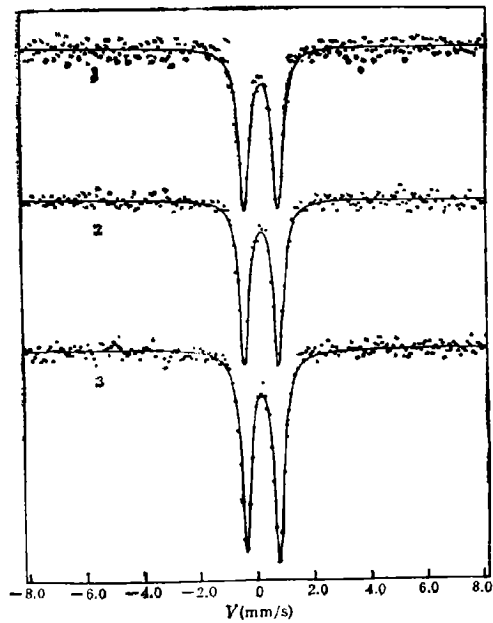


图4 室温下超导样品  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.08$  和  $0.06$ ) 的穆斯堡尔谱谱线 1 为样品 I; 谱线 2 为样品 II; 谱线 3 为样品 III

径  $R(\text{Fe}^{3+}) = 0.067\text{nm}$  与铜原子半径  $R(\text{Cu}^{2+}) = 0.071\text{nm}$  相接近, 而其他元素的原子半径与铁相差较大, 如  $R(\text{Bi}^{3+}) = 0.108\text{nm}$ ,  $R(\text{Pb}^{2+}) = 0.132\text{nm}$ ,  $R(\text{Sr}^{2+}) = 0.118\text{nm}$  和  $R(\text{Ca}^{2+}) = 0.105\text{nm}$ . 因此掺入样品中的微量铁元素将占据铜晶位. 在铋系 2223 相中, 铜有两种不同的铜-氧配位, 即平面 4 配位和金字塔 4 + 1 配位, 但是由于铁和铜在化合价上的差别, 当  $\text{Fe}^{3+}$  离子替代  $\text{Cu}^{2+}$  离子后, 有可能使更多的氧被带入晶格, 存在于间隙较大的钙层中, 从而形成铁-氧六配位的新的铁晶位. 因此, 铁的占位是相当复杂的, 这是造成穆斯堡尔谱宽化的直接原因. 从图 4 的谱形上看, 由于谱形较宽且缺少有助于解谱的细致结构特征, 因此在拟谱中只从数学上考虑要求  $\chi^2$  值最小, 会给解谱带来很大的任意性, 所以分解谱形并完成铁晶位的指认必须借助于理论计算的结果. 这里的讨论集中在变温过程中各种铁晶位的集体行为上, 有关利用点电荷模型和有效价键模型理论计算结果而完成的各种铁晶位的指认, 以及从各亚谱分析中得到的不同晶位的变温行为将另行报道.

如图 4 谱线 1 和 2 所示的样品 I 和样品 II 的穆斯堡尔谱按照一套四极劈裂双峰拟合, 由于两样品的多晶粉末无规取向, 谱线中的双线积分强度是相同的. 另一方面, 从 X 射线衍射谱(图 3)中已经观察到在样品 III 中存在沿  $c$  轴择优取向的组织效应. 样品 III 中  $^{57}\text{Fe}$  所在处的电场梯度的主轴沿  $c$  轴方向, 可见电场梯度的择优取向引起谱线中的双线不对称  $I_{\downarrow}/I_{\uparrow} = 1.11$ . 样品 I, II 和 III 室温下的同质异能移位  $\delta \sim 0.25\text{mm/s}$ , 表明铁在铋系高  $T_c$  超导相中以  $\text{Fe}^{3+}$  价态存在. 表 1 列出如图 4 谱线 1, 2 和 3 所示的穆斯堡尔谱

的超精细相互作用参数。同质异能移位  $\delta$  为相对于室温下  $\alpha$ -Fe 谱的中心位移, 这里不加双峰等宽的限制。

表 1  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.06$  和  $0.08$ ) 的超精细相互作用参数 同质异能移位  $\delta$  为相对于室温下  $\alpha$ -Fe 谱的中心位移

样品	成分	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma_\sigma$ (mm/s)	$\Gamma_\pi$ (mm/s)	$I_\pi/I_\sigma$
I	$x = 0.08$	0.243(2)	1.160(50)	0.432(50)	0.432(50)	1
II	$x = 0.06$	0.244(2)	1.188(50)	0.405(50)	0.405(50)	1
III	$x = 0.06$	0.242(5)	1.137(12)	0.392(30)	0.434(30)	1.11(有织构)

### 3. 无反冲因子

在穆斯堡尔实验中测得的无反冲因子直接反映了  $^{57}\text{Fe}$  核素所在晶位上的均方位移的变化, 提供了超导体声子行为的重要信息。由于在实验中测量的样品足够薄, 对应于不同温度  $T_1$  和  $T_2$  下的谱吸收面积<sup>[11]</sup>为

$$I(T_1) = CN^s f^s(T_1) N^s f^s(T_{RT}), \quad (1)$$

$$I(T_2) = CN^s f^s(T_2) N^s f^s(T_{RT}), \quad (2)$$

这里  $C$  为常数,  $N$  为单位体积内穆斯堡尔核数目,  $f$  为无反冲因子,  $T_{RT}$  表示室温, 上角标  $s$  分别代表作为吸收体的样品和放射源。由方程(1)和(2)得到

$$I(T_1)/I(T_2) = f(T_1)/f(T_2), \quad (3)$$

这里无反冲因子  $f(T) = \exp(-k\langle x^2 \rangle)$  正比于谱形中所包围的全部面积, 因此  $f(T)$  的数值与分解穆斯堡尔谱的方式无关, 仅与吸收谱的面积有关。图 5 和图 6 分别为样品 I 和样品 III 穆斯堡尔谱的吸收面积与温度的关系。我们在德拜模型的基础上分析无反冲因子随温度变化的行为。无反冲因子由下式表述<sup>[11]</sup>:

$$f(T) = \exp\{- (6E_r/k) [1/4 + (T/\Theta_D)^2 \int_0^{\Theta_D/T} u du / (e^u - 1)]\}, \quad (4)$$

这里  $E_r$  为  $^{57}\text{Fe}$  反冲能,  $\Theta_D$  为德拜温度。

在图 5 中, 我们看到对于样品 I ( $x = 0.08$ ) 在 120K 和 200K 两个温度附近出现了明显可观测的谱吸收面积的反常变化, 这里有四极劈裂的双峰的两个峰面积同时下降, 很明显整个  $f(T)$ - $T$  曲线不能用单一的德拜温度拟合。在德拜理论的框架上, 我们用方

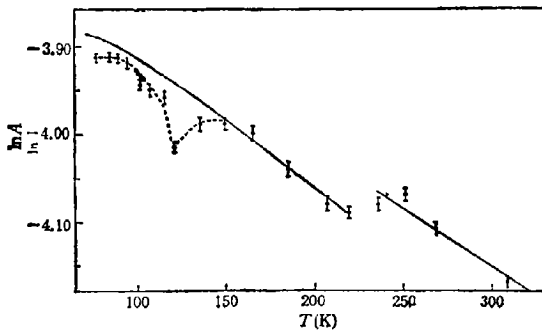


图 5 超导样品 I:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.08$ ) 无反冲因子随温度变化行为

程(4)的数值解<sup>[11]</sup>对实验曲线分别在  $150\text{ K} < T < 210\text{ K}$  和  $T > 250\text{ K}$  两个温度区间上拟合,得到了样品 I 在此两温区上的德拜温度分别为  $\Theta_D = 310\text{ K}$  和  $330\text{ K}$ 。图中实线为德拜固体的理论曲线,从  $150\text{ K}$  开始在更低的温度上无反冲因子  $f$  明显地低于理论值,特别地在  $120\text{--}130\text{ K}$  附近  $f(T)$  有一个很深的低谷,其形状类似于在铁电体中看到的反常转变<sup>[12]</sup>。无反冲因子  $f$  的反常降低表明在超导转变之前出现了明显的晶格软化现象,这是一些特别的声子支的一种临界效应。由于铁占据铜晶位,因此此晶格软化发生在与超导有重要关系的铜氧层上,反常的铜氧层晶格软化效应是超导转变的前驱效应。与此相类似样品 III( $x = 0.06$ ) 的  $f(T)-T$  曲线(图 6) 同样表明在  $120\text{--}130\text{ K}$  附近无反冲因子  $f$  的反常变化,再次证实了铋系高  $T_c$  超导相在超导转变前出现了晶格软化效应。所不同的是在高温区  $200\text{ K}$  附近  $f(T)$  的异常变化不十分明显,因此其高温区可用单一德拜温度  $\Theta_D = 350\text{ K}$  拟合,此德拜温度值与样品 I 的平均德拜温度相近。造成样品 I 和样品 III 的  $f(T)$  在  $200\text{ K}$  附近的差别的原因可能是来自样品间性质上的差别,因为样品的性质严重地依赖样品的制备过程。另一可能的原因是低温区和高温区的反常具有不同的物理机制,这一点得到了 X 射线衍射实验的支持<sup>[13]</sup>。

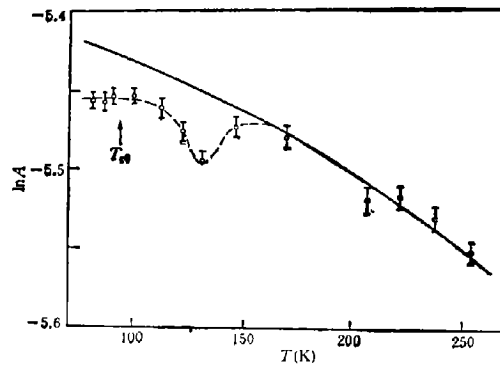


图 6 超导样品 III:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.06$  有织构)无反冲因子随温度变化行为

图 7 和图 8 为样品 I 和样品 III 的中心位移随温度变化的情形。中心位移  $\delta$  来源于同质异能移位  $S_{is}$  和二级多普勒效应  $S_{sod}$ , 即

$$\delta(T) = S_{is}(T) + S_{sod}, \quad (5)$$

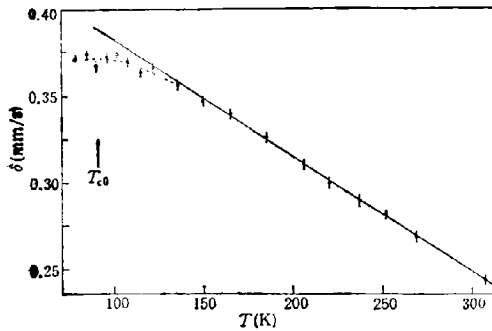


图 7 超导样品 I:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.08$ ) 中心位移(包括同质异能移位和二级多普勒效应)随温度变化曲线

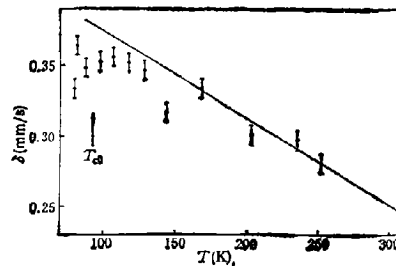


图 8 超导样品 III:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.06$  有织构)中心位移(包括同质异能移位和二级多普勒效应)随温度变化曲线

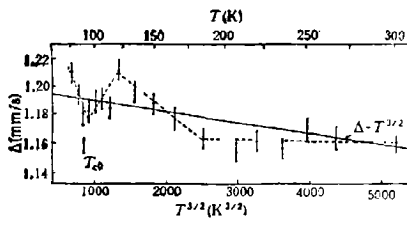


图9 超导样品 I:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.08$ ) 四极劈裂随温度变化曲线 在 125K 以下的 80—125K 温区上  $\Delta(T)$  有微弱的反常变化

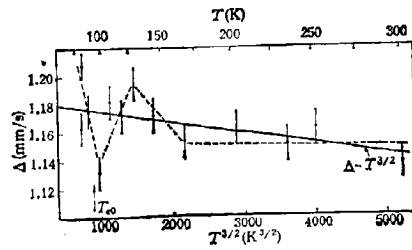


图10 超导样品 III:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_7$  ( $x = 0.06$  有织构) 四极劈裂随温度变化曲线 在 125K 以下的 80—125K 温区上  $\Delta(T)$  有微弱的反常变化

这里二级多普勒效应分别为<sup>[4]</sup>

$$S_{\text{SOD}} = -\langle V^2 \rangle / 2c = -(3kT/2mc)[(3\Theta_D/8T) + 3(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} u^2 (e^u - 1)^{-1} du], \quad (6)$$

这里  $\Theta_D$  为样品的德拜温度。可以通过用德拜积分数值解对实验数据拟合得到德拜温度  $\Theta_D$ 。从图 7 和图 8 中看到在较高的温度区间样品 I 和样品 III 有  $\partial\delta(T)/\partial T = \partial S_{\text{SOD}}/\partial T$  的关系, 表明在较高温区中心位移  $\delta(T)$  的变化是来自纯的二级多普勒效应  $S_{\text{SOD}}$ , 同质异能移位  $S_{\text{IS}}$  基本保持不变。图中实线为通过方程(6)对实验数据拟合得到的德拜理论曲线, 德拜温度分别为  $\Theta_D = 320\text{K}$  (样品 I) 和  $\Theta_D = 350\text{K}$  (样品 III) 此  $\Theta_D$  值与通过无反冲因子  $f(T)$ - $T$  实验中得到的德拜温度相同。值得注意的是在  $T > 130\text{K}$  的温区上,  $S_{\text{SOD}}$  随温度变化行为符合德拜固体, 同质异能移位  $S_{\text{IS}}(T)$  基本保持不变, 说明此时晶格的电子结构没有大的变化, 但当  $T < 120\text{K}$ ,  $\delta(T)$ - $T$  曲线明显偏离实线标明的德拜固体行为, 我们不能分开电荷密度和二级多普勒效应对  $\delta(T)$  反常的贡献。这种反常变化一方面可能来源于  $S_{\text{SOD}}$  的减小, 表明晶格振动的高频模发生软化。同时, 另一方面同质异能移位  $S_{\text{IS}}$  也可能因电子电荷分布的变化而减小, 从变温 X 射线衍射研究结果来看, 在同质异能移位发生反常的温度上也正好对应于晶格的反常膨胀, 在被铁所占据的铜晶位上, Fe—O 的键长加大, 使得由铁的  $d_{x^2-y^2}$  态和氧的  $p_x$  与  $p_y$  态交叠而组成的具有吸引作用的  $\sigma$  键中的 d 电子云离域作用增强, d 电子的扩展导致了  $3s$  轨道的屏蔽作用减弱, 从而核对  $3s$  电子的吸引增强,  $\phi_{3s}(0)$  增加。方程(7)给出了同质异能移位  $S_{\text{IS}}$  与  $s$  电子波函数  $\phi_s$  的关系

$$S_{\text{IS}}(T) = (4\pi/5)Ze^2R^2(\Delta R/R)[|\phi_s(0)|^2 - C], \quad (7)$$

$C$  为放射源电子电荷密度, 在此为常数, 对于  $^{57}\text{Fe}$  的核因子  $R^2(\Delta R/R)$  为负, 因此从方程(7)中可以得到  $\phi_{3s}$  的增加使同质异能移位  $S_{\text{IS}}$  变小。在下一节有关四极劈裂  $\Delta(T)$  的分析也将进一步证实了 d 电子云在 120K 以下有一个扩张过程。

可见在超导转变温度以上的 120K 附近, 我们不但看到了与  $f(T)$  有关的均方位移  $\langle x^2 \rangle$  的反常变化, 而且也看到了与二级多普勒效应  $S_{\text{SOD}}$  相联系的均方速度  $\langle V^2 \rangle$  的反常和 d 电子的离域行为, 这些都表明晶格出现了明显的晶格软化效应。只是在 200K 附近没有观察到中心位移  $\delta(T)$  的异常变化, 这可能是由于 200K 附近的声子模软化主要发生在低频区, 对  $S_{\text{SOD}}$  不敏感造成的, 因而主要反映高频性质的  $S_{\text{SOD}}$  在此温区未出现反



常。另外,许多研究结果表明,高温区的晶格不稳定性与超导转变的联系并不十分明显<sup>[13]</sup>,这与在我们的实验中所观察到的在高温区铁核外电子配位具有很好的稳定性是一致的。

### 5. 四极劈裂随温度变化的行为

样品 I 和样品 III 的四极劈裂随温度变化曲线如图 9 和图 10 所示,从液氮温度至室温,四极劈裂尽管有一些细节上的变化,但是从整体上基本符合非立方晶体的四极劈裂随温度变化的  $\Delta(T) \propto -T^{3/2}$  规律<sup>[15]</sup> (如图 9 和图 10 中实线所示)。在图 9 和图 10 中,通过对实验数据的线性拟合,可以得到  $\Delta(T) = \Delta_0[1 - \beta(T^{3/2})]$  的关系,计算得到图 9 和图 10 中的拟合直线的斜率  $\beta$ , 此比例系数  $\beta$  可视为晶体的“力常数”的测量值,在样品 I 和样品 III 中求得的  $\beta$  值均为  $1.5 \times 10^{-4} \text{K}^{-3/2}$ 。此值与在 YBCO 中得到的  $\beta = 8.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-3/2}$  相接近<sup>[16]</sup>。

另一方面,我们注意到,在样品 I 和样品 III 中,  $\Delta(T)$  在低温区有微妙反常变化,从图 9 和图 10 中的  $\Delta(T)-T$  曲线上看,在 125K 以下四极劈裂  $\Delta(T)$  下降,然后又增加,在 125K 至零电阻温度  $T_0$  附近  $\Delta(T)$  有一“井”形的变化趋势,如图 9 和图 10 中的虚线所示。这表明在超导转变以前 Cu-O 层上的铁核处电场梯度有一个可察觉的微妙变化。四极劈裂  $\Delta(T)$  的反常与铜氧层上铁核处的电场梯度变化有直接的关系,因此,  $\Delta(T)$  的反常变化实际表征了铁周围近程局域电荷环境的变化,反映了系统正常态-超导态转变过程中电子态的改变。

四极劈裂  $\Delta(T)$  的反常来自于铁核周围电荷分布的变化,其中包括铁核外电子分布和晶格电荷分布两项贡献。一方面,晶格电荷对铁核处电场梯度 ( $V_{zz}$ ) 的贡献<sup>[17]</sup>为

$$(V_{zz})_{\text{lat}} = \sum C_i e (3z_i^2 - r_i^2) / r_i^5, \quad (8)$$

这里  $C_i$  为第  $i$  个格点所带电荷,  $z_i$  和  $r_i$  分别为第  $i$  个格点到铁核的距离和  $z$  轴坐标,  $(V_{zz})_{\text{lat}}$  主要来自最近邻的氧离子的贡献。由变温 X 射线衍射实验得到在 120K 附近晶格常数有一个三维的反常膨胀<sup>[13]</sup>,由于晶格上的电荷与铁核距离的反常增加,因此导致了四极劈裂  $\Delta(T)$  的下降,但粗略地估计由晶格反常膨胀而导致的四极劈裂下降小于实验观察值  $\Delta(T)$ , 可见四极劈裂  $\Delta(T)$  的反常不仅仅是来自晶格的反常膨胀的贡献,同时还有铁核外电子分布变化所引起的四极劈裂  $\Delta(T)$  的减小。

$$(V_{zz})_{\text{val}} = -e \sum \langle \psi_i | 3\cos^2\theta - 1 | \psi_i \rangle \langle r_i^{-3} \rangle, \quad (9)$$

可见电场梯度  $(V_{zz})_{\text{val}}$  正比于电子轨道的  $\langle r_i^{-3} \rangle$ <sup>[18]</sup>。正如上一节关于同质异能移位  $S_1$  的分析中看到由于在 120K 附近晶格的反常膨胀导致了 d 电子轨道的离域效应,使得 d 电子轨道  $\langle r_i^{-3} \rangle$  降低,从而出现了四极劈裂  $\Delta(T)$  的减小。

类似的在超导转变前的四极劈裂的变化最近也曾在 YBCO 中被观察到<sup>[19]</sup>。在我们的实验中,由于四极劈裂  $\Delta(T)$  的变化幅度与穆斯堡尔谱线拟合误差较接近,  $\Delta(T)$  微妙的反常变化还需要进一步研究。一般说来电子的超导-正常

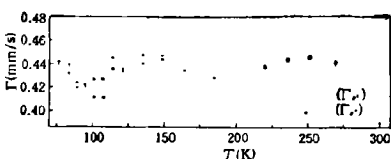


图 11 超导样品 I:  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Fe}_2\text{O}_y$  ( $x = 0.08$ ) 谱线线宽与温度变化的关系

态的转变应该带来铜-氧层上电场梯度的很大变化,但是我们只看到  $\Delta(T)$  微弱的反常,甚至还有  $T_c$  附近未见  $\Delta(T)$  反常变化的报道<sup>[20]</sup>。这是一个富于挑战性的问题,这种实验上的差异可能与样品的制备和样品的性质有关。

图 11 显示了样品 I 在变温实验中  $\sigma$  线和  $\pi$  线线宽随温度变化的曲线。线宽也是反映近邻效应的参数之一,从图 11 中看到对应于上述反常的温区,线宽也有下降。

总之,穆斯堡尔谱研究表明,从液氮温度至室温掺铁的铋系 2223 相在几个温区上出现了反常行为。特别是无反冲因子和中心位移都表明在超导转变温度以上出现了明显的晶格软化现象,这一声子模的临界效应本身反映了强烈的电子-离子的相互作用,晶格软化可增加态密度,同时使耦合常数增加<sup>[21]</sup>,成为超导转变的先驱效应。另一方面,四极劈裂和谱线线宽在  $T_c$  附近的微妙变化反映了正常-超导转变过程中铜氧层上电子态的变化。

感谢与赵忠贤教授有益的讨论。

- [1] R. Mailfert, B. W. Betterman and J. J. Hanak, *Phys. Lett.*, **24A**(1967), 315.
- [2] P. W. Anderson and E. I. Blount, *Phys. Rev. Lett.*, **14**(1965), 217.
- [3] L. P. Gor'kov, Properties of the A-15 Compounds and One-Dimensionality, p. 523, Progress in Low Temperature Physics, Volume VIII, edited by D. F. Brewer, North-Holland Publishing Company, (1978).
- [4] J. B. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.*, **E64**(1986), 189.
- [5] P. Boolchand, R. N. Enzweiler, I. Zitkovsky, J. Wells, W. Bresser, D. McDaniel, R. L. Meng, P. H. Hor and C. W. Chu, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3766.
- [6] T. Yuen, C. L. Lin, J. E. Crow, J. N. Myer, R. E. Salomon, P. Schlottmann, N. Bykovetz, and N. Herman, *Phys. Rev.*, **37**(1988), 3770.
- [7] V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, S. S. Yakimov, V. Goncharov, S. A. Smirnov and A. A. Bush, *JETP Lett.*, **49**(1989), 431.
- [8] V. M. Cherepanov, M. A. Chuev, S. S. Yakimov, V. Goncharov and S. A. Smirnov, *JETP Lett.*, **47**(1988), 424.
- [9] S. K. Xia, Z. B. Zhao, C. R. Wang, R. Z. Ma, G. H. Cao and J. Y. Ping, *Solid State Commun.*, **70**(1989), 141.
- [10] H. Muramatsu, T. Miura and H. Nakahara, *Phys. Rev.*, **B43**(1990), 43.
- [11] A. H. Jr. Muir, Table and Graphs for Computing Debye-Waller Factors in Mossbauer Effect Studies, Atomic Intern. Rept. AI-6699 (1962).
- [12] V. G. Bhide and M. S. Multani, *Phys. Rev.*, **A6**(1965), 1983.
- [13] 曹国辉、李阳, *中国科学 (A辑)*, (23)(1993), 311.
- [14] V. G. Bhide, Mossbauer Effect and Its Applications, Tata McGraw Hill, New Delhi, (1973), p. 96.
- [15] J. Christiansen, P. Heubes, R. Keitel, W. Klinger, W. Loeffler, W. Sandner and W. Witthuhn, *Z. Physik*, **B24**(1976), 177.
- [16] E. Baggio-Saitovitch, R. B. Scorzelli *et al.*, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2103.
- [17] Yang Li, Ruzhang Ma and Guohui Cao, *Physica*, **C177**(1991), 36.
- [18] 游效曾, 配位化合物的结构和性质, 科学出版社, 北京(1992), 第334页.
- [19] P. Boolchand and D. McDaniel, in: Mossbauer Spectroscopy of High Temperature Superconductors (Studies on high-Temperature superconductors edited by Anant V. Narlikar, Vol. 4, Nova Science Publishers 1990) p. 186.
- [20] T. Sinnemann, R. Job and M. Rosenberg, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 4941.
- [21] W. L. McMillan, *Phys. Rev.*, **167**(1968), 331.

# HYPERFINE INTERACTION STUDY ON Bi-BASED SUPERCONDUCTOR

LI YANG CAO GUO-HUI MA RU-ZHANG

*Department of Materials Physics, Beijing, University of Science and Technology, Beijing 100083*

(Received 12 March 1993)

## ABSTRACT

The dynamic studies of the lattice vibrational behaviors and hyperfine interactions on the Bi-based high- $T_c$  superconductors are conducted by means of Mossbauer measurement. The recoilless fractions show that there is a significant lattice softening on Cu-O layers, above superconducting temperature, around 120 and 200K respectively. Such anomalous behavior is thought to be a precursor effect of superconductivity. The recoilless fractions and the isomer shifts show that the Debye temperature  $\Theta_D = 310-350K$ . Based on the measurement of isomer shift, quadrupole splitting and spectroscopy width, it can be seen that both softening of lattice vibrational modes and delocalization effect on d-electron orbits exist.

**PACC:** 7680; 7470V; 6320