

# 用穆斯堡尔效应研究 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中的磁有序

都 有 为

南京大学固体物理研究所, 南京, 210008

邱子强 唐 焕 J. C. Walker

The Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218 U. S. A.

1989年5月3日收到

以  $^{57}\text{Fe}$  作为探针, 用穆斯堡尔效应研究  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的磁有序与超导电性的关系. 实验结果可以用非声子超导机制进行定性解释.

PACC: 7470V; 7400; 7680; 7550E

## 一、引 言

磁有序与超导电性的关系是颇为令人深思的研究课题, 在金属与合金超导材料中, 两者互不相容, 而对高温氧化物超导电性材料, 根据比热反常已确定  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) 在低温下 ( $0.5-2^\circ\text{K}$ ) 存在着长程磁有序<sup>[1]</sup>. 直流磁化率测量亦表明  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  在低于液氮温度下确实存在磁有序<sup>[2]</sup>, 由于稀土离子 ( $\text{R}$ ) 处于  $\text{CuO}_2$  两层平面之间, 而对超导电性有贡献的却是  $\text{CuO}_2$  层, 因此  $\text{R}$  离子的磁有序并不过多地影响  $\text{CuO}_2$  层的超导电性. 两者共存是可理解的, 人们更感兴趣的是在  $\text{CuO}_2$  超导平面内,  $\text{Cu}$  点阵的磁有序与超导电性的关系.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  具有很小的同位素效应<sup>[3]</sup>, 此外, 一系列的实验事实尚难以通过声子耦合的 Cooper 对来描述, Anderson<sup>[4]</sup>, Emery<sup>[5]</sup> 和 Hirsch<sup>[6]</sup> 等人曾提出非声子过程的超导电性理论, 其基本概念是超导电性与反铁磁有序性有着密切的相关性. 本文中用  $^{57}\text{Fe}$  作为离子探针, 用穆斯堡尔效应研究  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  高温超导材料  $\text{Cu}$  点阵的磁有序性.

## 二、样品的制备与测量

采用常规的氧化物工艺<sup>[7]</sup>制备了含  $^{57}\text{Fe}$  的  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  系列样品, 对于置换量很低的样品, 必须采用  $^{57}\text{Fe}$  为原料以利于提高穆斯堡尔谱的信噪比. 其中  $0 \leq x \leq 0.15$ , X 射线衍射表明, 在所选用的置换量内均为单相. 用标准的四探针法, 微机控制取得数据, 测量电阻率与温度的关系. 采用 100mCi 的  $^{57}\text{Co}$  穆斯堡尔源, 等加速透射谱仪

测量不同温度下的穆斯堡尔谱线, 恒温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ , 在计算机上用多组洛伦兹谱线的叠加拟合实验曲线。

### 三、实验结果

随着 Fe 代换 Cu 的量的增加,  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-x}$  系列样品的超导转变温度 ( $T_c$ ) 连续地降低, 当  $x = 0.15$  时,  $T_c$  趋于零, 电阻温度曲线转变为半导体型。  $x < 0.03$  的样品, 晶体结构呈正交对称性,  $x \geq 0.03$  的样品, 呈四角对称性。结构转变所相应的  $x$  值与 Fe 离子在晶体内均匀分布的程度有关,  $T_c$  与  $x$  的关系曲线见图 1。液氮温度下的穆斯堡尔谱如图 2 所示。

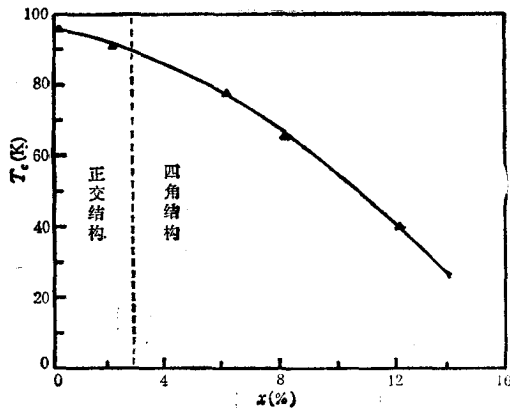


图1  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-x}$  样品的  $T_c$  随  $x$  量的变化

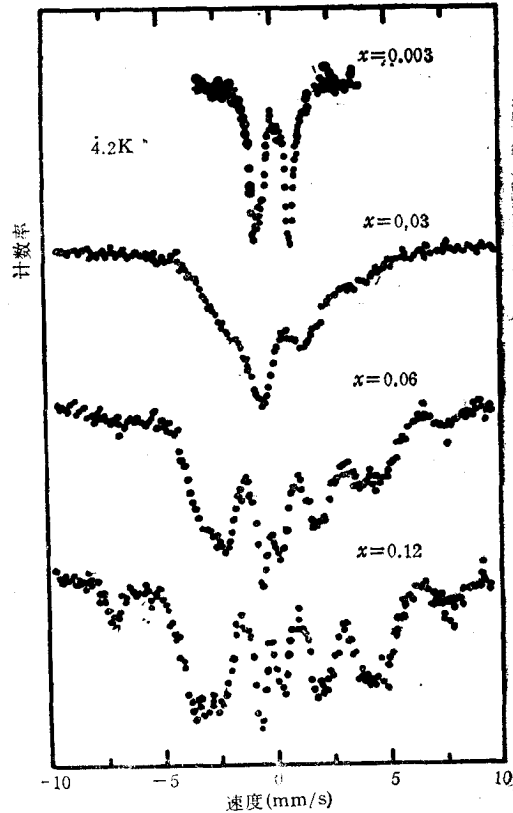


图2  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-x}$  样品在液氮温度下的穆斯堡尔谱

由图 2 显见, 对  $x = 0.003$  样品, 液氮温度下的穆斯堡尔谱仍保持四极矩分裂的双峰谱线, 它与室温时的谱线相似, 这意味着 Fe-Fe 间的相互作用可以忽略,  $^{57}\text{Fe}$  离子基本上孤立于 Cu 的点阵之中, 因此对如此低的 Fe 含量,  $^{57}\text{Fe}$  可以作为探针探索 Cu 点阵的磁有序。而对其它高  $^{57}\text{Fe}$  含量的样品, 在液氮温度下均显示出谱线的磁分裂,  $x$  含量越大, 分裂越明显, 这意味着对这些样品, Fe-Fe 之间的相互作用在低温已不能忽略, 因此不能作为单纯的探针去了解 Cu 的点阵。但另一方面低温下的磁分裂则表明超导电性可以与磁有序(根据谱形判断可能属于自旋玻璃态类型的磁有序)共存<sup>[8]</sup>, 为了保证  $^{57}\text{Fe}$  仅仅作为 Cu 点阵的探针, 仅选用  $x = 0.003$  的样品;  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.997}\text{Fe}_{0.003})_3\text{O}_{7-x}$  与作为研

研究对象。

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.997}\text{Fe}_{0.003})_3\text{O}_{7-\delta}$  样品的室温穆斯堡尔谱如图 3 曲线 *a*, 该谱线可用四组四极矩分裂双峰进行拟合<sup>[1]</sup>, 其参数列于表 1 中。

表 1

	1 组	2 组	3 组*	4 组
$QS(\text{mm/s})$	1.95	1.22	0.70	1.58
$IS(\text{mm/s})$	0.01	0.05	0.38	-0.18
相对强度	0.17	0.37	0.06	0.39

根据  $520^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火 6h 所引起的谱线变化(图 3 曲线 *b*), 重新在  $210^\circ\text{C}$  氧气氛中退火 5h 谱形的恢复(图 3 曲线 *c*), 以及穆斯堡尔谱的参数值, 可以确定相应于组 3 的  $^{57}\text{Fe}$  离子占据 Cu(2) 晶位, 约占 Fe 离子总量的 6%, 其余 Fe 离子处于 Cu(1) 晶位, 分别相应于不同的氧离子的配位构型<sup>[1]</sup>。

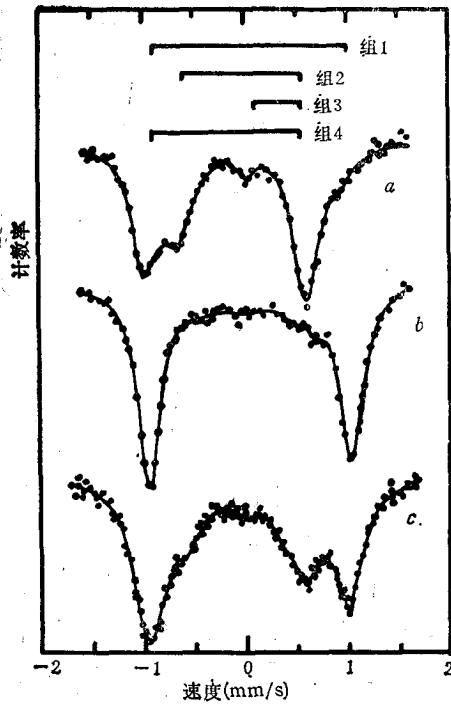


图 3  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.997}\text{Fe}_{0.003})_3\text{O}_{7-\delta}$  样品的室温穆斯堡尔谱

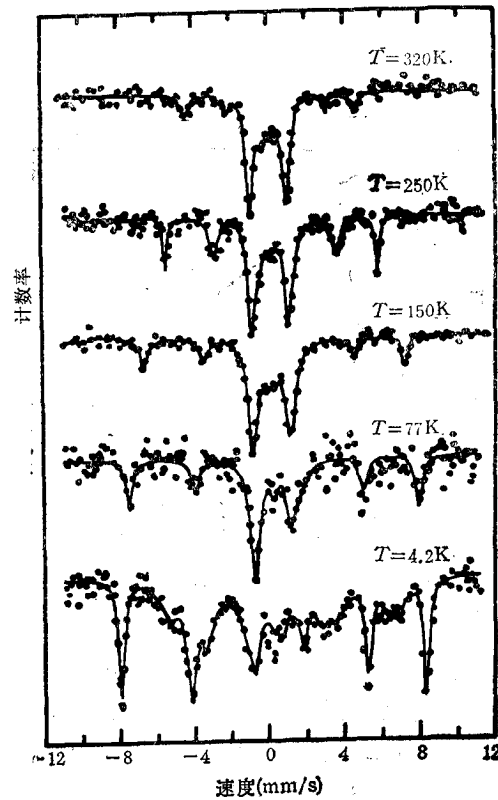


图 4  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.997}\text{Fe}_{0.003})_3\text{O}_{7-\delta}$  样品在  $750^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火 10h 后所得的穆斯堡尔谱

如将样品置于  $750^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火 10h, 超导态被破坏, 室温穆斯堡尔谱线呈明显的六线磁分裂谱线与四极矩分裂谱的叠加, 见图 4. 在液氮温度下中心谱将会产生弥散

型的磁分裂谱线, 如在图 4 中扣除六线谱线, 剩余的谱线即中心谱线绘于图 5, 从而可以获得中心谱线随温度下降而分裂的图象。

图 4 中六线谱所决定的内场  $H_i(T)$  随温度的变化见图 6, 并服从:  $H_i(T) = H(0) [1 - BT^{3/2}]$  规律. 其中  $B = 7.8 \times 10^{-5}$ ,  $H(0) = 506 \text{ kOe}$ . 低温  $H_i$  值约为  $500 \text{ kOe}$ , 为典型的氧化物反铁磁体数值, 由此判断: 当超导态被破坏后, Cu 点阵呈反铁磁耦合状态. 图 4 中的六线谱面积约占 33%, 根据中子衍射的实验结果, 当样品在 Ar 气氛中退火时, 首先逸出晶格的仅仅是处于  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面沿  $b$  轴的配位氧离子 ( $\text{O}_1$ ), 而当  $b$  轴缺乏氧离子时  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面不可能产生反铁磁有序排列, 因  $a$  轴,  $b$  轴均无氧离子, 或为数不多的  $b$  轴氧离子不可能维持沿  $b$  轴的长程反铁磁有序. 所以图 4 中的六线磁分裂谱线必然相应于  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  晶位上的  $^{57}\text{Fe}$  离子, 但六线谱的强度 (33%) 远超过未退火前图 3 组 3 所相应于  $\text{Cu}(2)$  晶位 Fe 离子的谱线强度 6%. 为了合理地解释此事实, 必须假定在  $750^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火的过程中, 由于处于  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面内氧离子的逸出, 以致部分处于  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面内的 Fe 离子将处于较高的能量状态, 从而在热能激发下将由  $\text{Cu}(1)$  晶位跃迁到  $\text{Cu}(2)$  晶位, 因此使处于  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面内的铁离子数由 6% 增加到 33%, 为了证实此想法, 将在  $750^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火 10h 的样品在氧气气氛中  $210^\circ\text{C}$  下退火 5h, 使样品重新吸收氧气而进入超导状态, 此时, 低的退火温度 ( $210^\circ\text{C}$ ) 已不足以将已处于  $\text{Cu}(2)$  晶位上的 Fe 离子重新返回到  $\text{Cu}(1)$  晶位, 根据穆斯堡尔谱线组 3 的面积 (图 7 曲线  $c$ ) 计算出此时处于  $\text{Cu}(2)$  晶位的 Fe 离子已增加到 33%, 与图 4 中六线谱的相对强度相符合。

图 7 为退火前后的穆斯堡尔谱, 曲线  $b$  为  $750^\circ\text{C}$  Ar 气氛中退火 10h 后的室温谱, 曲线  $c$  为  $210^\circ\text{C}$  氧气气氛中重新退火 5h 后的室温谱. 显然图 7 曲线  $c$  的组 3 谱线面积远大于图 7 曲线  $a$  面积, 由此亦可确证组 3 相应于  $\text{Cu}(2)$  晶位的 Fe 离子, 而图 4 中六线磁分裂谱确实反映  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面 Cu 点阵的反铁磁有序, 而相应于中心谱的 Fe 离子仍处于  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面内, 在低温下的磁分裂谱线, 见图 5, 反映处于  $\text{Cu}(1)$  晶位的 Cu 离子通过处于  $c$  轴上的氧离子 ( $\text{O}_3$ ) 产生的超交换作用所决定的磁有序, 其示意图见图 8. 由于处于  $c$  轴的氧离子 ( $\text{O}_3$ ) 与  $\text{Cu}(2)$  离子距离较远,  $d = 2.469 \text{ \AA}$ , 因此反铁磁有序温

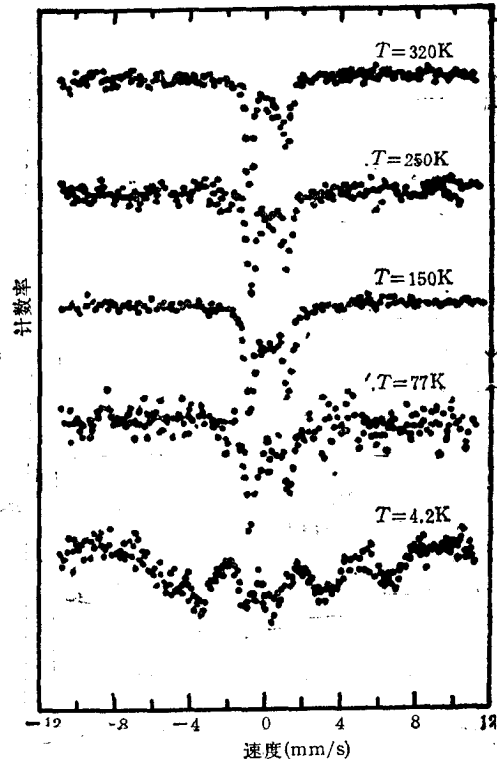


图 5 图 4 中扣除六线谱后所获得的中心谱线随温度之变化

度较低, 4.2K 温度下的谱线表明在该温度下已开始产生磁分裂, Cu(1) 晶位的磁有序

温度远低于 Cu(2) 晶位, 估计低于液氮温度, 而 Cu(2)O<sub>2</sub> 平面的反铁磁有序温度 ( $T_N$ ), 对我们所测量的样品至少高于室温, 因未做高温穆斯堡尔谱, 无法确定具体的  $T_N$  值.

### 四、讨 论

穆斯堡尔效应的磁有序实验结果与中子衍射的结果是相一致的, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 样品, 当  $\delta > 0.6$ , 超导态被破坏时, Cu 离子点阵呈反铁磁性有序状态. 当样品重新吸氧, 恢复超导态时, 反铁磁有序态消失而形成 Cooper 对. 从超交换作用

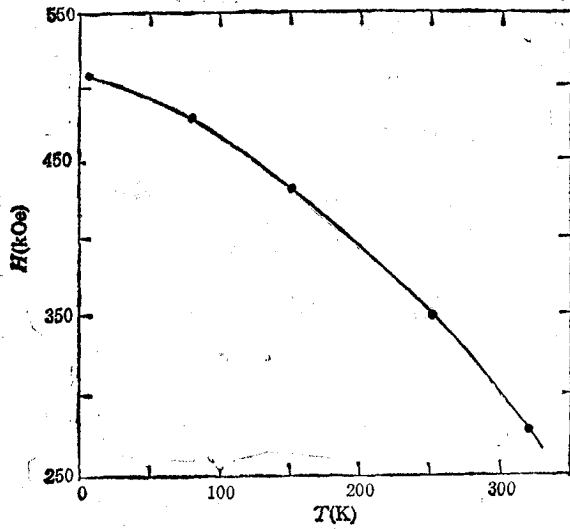


图 6 YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>0.997</sub>Fe<sub>0.003</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 样品经 760°C Ar 气氛中退火 10h 后, 穆斯堡尔磁分裂谱所决定的内场  $H_i(T)$  与温度的关系

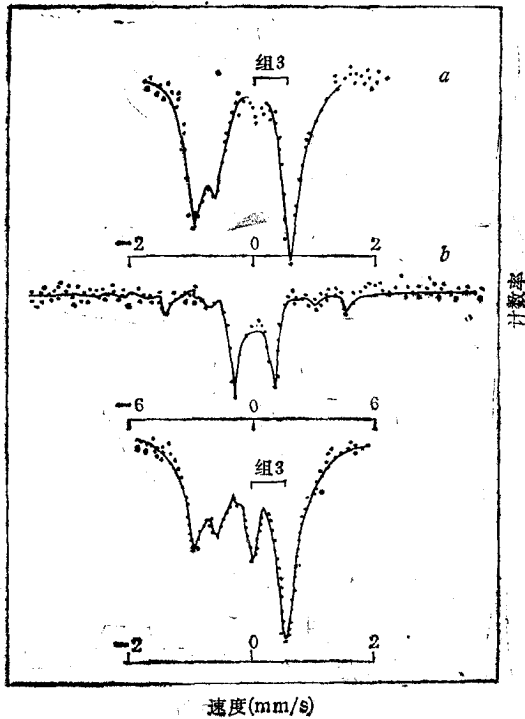


图 7 YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>0.997</sub>Fe<sub>0.003</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 样品在 Ar 气氛中退火前后的穆斯堡尔谱以及重新氧化后的谱线 a 为退火前谱线; b 为 750°C Ar 气氛中退火 10h 后的室温谱; c 为 210°C 氧气氛中重新退火 5h 后的室温谱

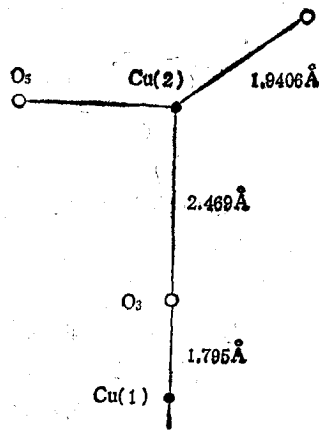


图 8 Cu(1) 与 Cu(2) 晶位的相对方位, Cu(1) 有可能通过 O<sub>3</sub> 离子与 Cu(2) 离子进行反铁磁性的耦合

理论出发, Cu 点阵反铁磁有序的物理图象是十分清楚的, 相邻两 Cu 离子的 3d 电子通过氧离子的 2p 电子而产生反铁磁性的耦合. 当  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面重新吸氧后, 在  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面氧离子的 2p 轨道上就会产生空穴, 空穴是存在于氧离子的 2p 轨道上, Cooper 对是由空穴所构成, 这点已被实验所证实. 根据 Emery<sup>[5]</sup>, Hirsch<sup>[6]</sup> 的理论, 当氧离子的 2p 轨道产生空穴而形成 Cooper 对时, 反铁磁长程有序就会被破坏. 从此观点出发可以合理地解释我们的实验结果, 反铁磁有序与超导态是相互关联又相互排斥. 对超导电性有贡献的仅仅是  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面, 而  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面虽对超导电流没有直接贡献, 但却起了控制  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面空穴浓度的重要作用, 或者说起着超导态的开关作用. 从电中性条件出发,  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面应当含有  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  离子, (对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  样品), 而实际上  $\text{Cu}^{3+}$  离子可以想象为 2p 轨道上产生空穴的氧离子之代表,  $\text{Cu}^{3+}$  离子与  $\text{O}^{2-}$  等价于  $[\text{O}^{2-}-e]$  与  $\text{Cu}^{2+}$  的组合,  $\text{Cu}(1)\text{O}_2$  平面获得或失去氧离子, 控制了  $\text{Cu}(2)\text{O}_2$  平面中 Cu 离子的价态, 或氧离子 2p 轨道上的空穴数, 从而影响超导态或反铁磁有序态. 当氧离子 2p 轨道无空穴时 Cu 离子通过氧离子而产生反铁磁有序, 当氧离子具有足够的空穴浓度时; 反铁磁有序态被破坏而进入超导态. 同样的, 人们亦可理解为什么  $\text{Zn}^{2+}(3d^{10})$  离子代换 Cu 离子反而比铁磁性的 Fe, Ni, Co 等离子体的代换对超导电性的破坏更为严重<sup>[10]</sup>,  $\text{Zn}^{2+}$  离子处于  $\text{Cu}(2)$  晶位,  $\text{Zn}^{2+}$  离子 3d 轨道是满壳层的, 氧的空穴无法通过  $\text{Zn}^{2+}$  离子进行传播. 当  $\text{Zn}^{2+}$  浓度达到 10% 左右时, 所有的超导途径被阻断, 从而超导态被破坏, 而对 Fe, Co, Ni 等离子, 尽管磁性离子的散射作用不利于 Cooper 对的存在, 但另一方面未满足的 3d 壳层同时为氧离子 2p 轨道的空穴提供产生 Cooper 对的途径. 因此对超导电性的遏止作用低于  $\text{Zn}^{2+}$  离子.  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ , 磁矩最小, 磁性的散射作用亦弱, 从而在 3d 过渡族元素中 Cu 离子的超导转变温度最高. 非声子的超导机制能合理地定性解释我们的实验事实.

本文是作者在美国 Johns Hopkins 大学物理天文系任客座教授期间与我国留美博士研究生邱子强 (Z. Q. Qiu), 唐焕 (H. Tang), 以及 J. C. Walker 教授合作的研究工作, 得到美国科学基金 No. DMR-8500889 的资助, 以及中、美物理学会有关两国在凝聚态物理方面的合作计划的支持, 特此致谢.

- [ 1 ] B. W. Lee, Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, K. N. Yang and M. B. Maple, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 2368.
- [ 2 ] H. Tang(唐焕), Z. Q. Qiu(邱子强), Y. W. Du(都有为), Gang Xiao(肖钢), C. L. Chien and J. C. Walker, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 4018.
- [ 3 ] L. C. Bourne, A. Zettl, T. W. Barbee and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3990.
- [ 4 ] P. W. Anderson, *Science*, **235**(1987), 1196.
- [ 5 ] V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 2794.
- [ 6 ] J. E. Hirsch, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 228.
- [ 7 ] Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang and J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mat.*, **69**(1987), L221.
- [ 8 ] Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang and J. C. Walker, *Hyperfine Interactions*, **42**(1988), 1239.
- [ 9 ] Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang and J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mat.*, **78**(1989), 359.
- [ 10 ] Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrln, Y. W. Du and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8782.

## MÖSSBAUER STUDY OF MAGNETIC ORDERING IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

DU YOU-WEI

*Institute of Solid State Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008*

QIU ZI-QIANG    TANG HUAN    J. C. WALKER

*The Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218 U. S. A.*

(Received 3 May 1989)

### ABSTRACT

The relation between magnetic ordering and superconductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  was studied by Mössbauer effect with  $^{57}\text{Fe}$  as probe in Cu lattice. The experimental results can be understood qualitatively by non-phonon superconductivity mechanism.

**PACC:** 7470V; 7400; 7680; 7550E