

Y-Ba-Cu-O 掺 Ce 体系的激光喇曼光谱

许存义 石磊 左健 庞文华 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1995年2月20日收到)

利用激光喇曼光谱分析了名义组分为 $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.55, 1.0$) 的系列样品的相组成, 发现随着 Ce 的掺入, 样品中除生成正交 Y(123) 相材料以外, 还生成 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 等杂相. 结果表明, Ce 很可能根本没有替代 Y 生成 Ce(123) 相, 而是和 Ba 生成了 $BaCeO_3$ 杂质相.

PACC: 7830; 7470V

1 引 言

自从高温超导氧化物出现^[1]以来, 元素替代方法一直是人们探索高温超导机理、改善材料性能和寻找新型超导材料的重要途径. 研究替代元素的引入对超导材料的微结构、成相和超导电性等方面带来的影响具有重要意义. 激光喇曼光谱对材料的微结构, Y(123)相材料的正交相或四方相^[2]以及 Y 系材料中的一些杂质相^[3-7]是相当敏感的. 由于大多数杂质相的散射截面比 Y(123)相大得多, 样品中只要含有少量杂质(如 1%), 其杂质谱就会在谱图中明显地显现出来, 因此喇曼光谱便成为 Y 系材料中杂质检测和相分析的有力工具. 本文利用激光喇曼光谱对名义组分为 $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.55, 1.0$) 的系列样品的相组成进行了分析, 发现随着 Ce 的掺入, 样品中除生成正交 Y(123)相材料外, 还生成 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 等杂质相. 结果表明, Ce 很可能根本没有替代 Y 生成 Ce(123)相, 而是与 Ba 生成了 $BaCeO_3$ 相杂质.

2 实验方法

本实验所用样品采用常规的固相反应方法制备. 将原料 Y_2O_3 (99.99%), $BaCO_3$ (99%), CuO (99%) 和 CeO_2 (99.99%) 按名义组分 $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.55, 1.0$) 配料并充分混合, 在空气中于 890 °C 温度下反复预烧 3 次, 每次预烧时间为 24 h, 每次预烧后均把样品充分研磨. 继而将预烧过的样品压片成形, 再在氧气氛中和 920 °C 温度下烧结 24 h, 经缓慢控温冷却到 500 °C 以下, 然后随炉降至室温而成.

样品的喇曼光谱利用 SPEX-1403 型激光喇曼光谱仪在室温下测量. 实验中采用了背散射配置, 光源为 A_r^+ 激光器的 514.5 nm 线, 功率为 250 MW.

3 实验结果与讨论

图 1 给出 $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.55, 1.0$) 系列样品的喇曼光谱. 显然, 随着 x 值的变化, 其喇曼光谱发生了相应的变化, 这表明样品的相成分随着掺杂量的变化而发生了相应的变化. 从谱图可以看出, 当 $x = 0$ (即未掺杂) 时, 其喇曼光谱

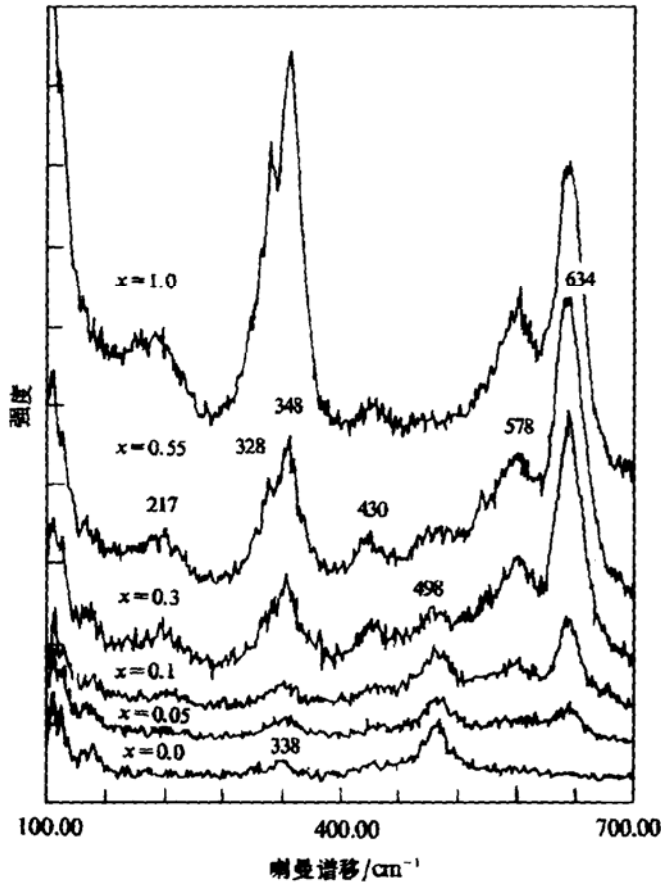


图 1

在波数(单位均采用 cm^{-1})为 338 和 498 处出现了两个明显的 Y(123) 正交相的特征峰^[2,8]. 这说明该样品为 Y(123) 正交单相. 至于本实验的 498 值比文献报道的 502 值稍小, 则是由于样品的氧含量稍低引起的^[9]. 对 $0 < x < 1$ 的样品, 其喇曼光谱中除了仍然出现上述 Y(123) 相特征峰以外, 还在 328 和 348 处出现典型的 $BaCeO_3$ 材料中 CeO_6 八面体配位结构的拉伸振动峰^[6,7], 在 430, 578, 634 处出现 $BaCuO_2$ 的特征峰^[3]. 这说明在这些样品中, 除了 Y(123) 相材料外, 还出现了 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 杂质相成分. 谱图还表明, 随着掺杂量的增大, 这些杂质相的谱峰在不断增强, 而 Y(123) 相的谱峰却不断减弱, 这说明随着掺杂量的增大, 杂质相的成分在逐渐增加, 而 Y(123) 相成分却逐渐减少. 值得特别注意的是

是当 $x = 0.05$ 时, 样品的喇曼光谱就明显地展示出 $BaCuO_2$ 的 634 峰, Y(123) 相的 338 峰也因与 $BaCeO_3$ 的 328 和 348 两峰叠加的结果而增强且展宽. 这说明当 Ce 的掺杂量为 $x = 0.05$ 时, 样品中就已经出现了 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 杂质相. 当 $x = 1$ 时, Y(123) 相的特征峰完全消失, 但即使在这种样品根本不含 Y 的情况下也没有观测到 Ce(123) 相的任何特征谱峰, 谱图中只出现很强的 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 的特征峰, 说明该样品基本上只含有杂质相成分. 谱图中位于 217 处的宽谱带则是 $BaCeO_3$ 的 215 峰和 $BaCuO_2$ 的 224 峰叠加的结果^[3,6]. 此外, 从谱图还可以看出, 在掺杂过程中 $BaCeO_3$ 和 $BaCuO_2$ 两种杂质总是相伴出现, 并且具有大体相同的变化行为, 这是由于掺入 Ce 后生成 $BaCeO_3$ 必然导致样

品中富 Ba, 而富余的 Ba 也就为生成 BaCuO_2 提供了条件. Ce 掺入越多, 富余的 Ba 就越多, 生成的 BaCuO_2 也就越多. 假如掺入的 Ce 完全替代 Y 并生成 Ce(123) 相材料, 在理想原料配比条件下, 样品中也就不可能生成 BaCeO_3 和 BaCuO_2 杂质相. 当然 BaCeO_3 杂质的生成也必然导致样品中富 Cu, 因此样品中应该有单质 Cu 析出或有含 Cu 化合物杂质出现, X 射线衍射分析证明, 掺 Ce 样品中果然有 CuO 成分出现, 而且随着掺杂量的增加, CuO 成分也相应增加. 在喇曼光谱中没有检测到 CuO 的特征峰, 可能是由于 CuO 的散射谱太弱, 致使其光谱信息完全被低波数的杂散光和空气谱的干扰以及较强的 BaCeO_3 和 BaCuO_2 的光谱掩盖.

上述实验结果表明, Y 系材料掺 Ce 后, Ce 很可能根本没有替代 Y 生成 Ce(123) 相, 而是与 Ba 生成了 BaCeO_3 杂质相, 并相伴产生了 BaCuO_2 , CuO 等杂质相. 这可能是由于 Ce 的四价是很稳定的氧化态^[10], 它与其他二价阳离子形成钙钛矿 ABO_3 型结构比形成类钙钛矿的 (123) 相结构系统的能量更低的缘故. 由此看来, 采用常规的固相反应方法来制备 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 单相材料可能是不适宜的.

- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [2] M. Stavola, D. M. Krol, W. Weber, S. A. Sunshine, A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, R. J. Cava, E. A. Rietman, *Phys. Rev.*, **B 36**(1987), 850.
- [3] H. Rosen, E. M. Engler, T. C. Strand, V. Y. Lee, D. Bethune, *Phys. Rev.*, **B 36** (1987), 726.
- [4] R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 2340.
- [5] M. Udagawa, N. Ogita, A. Fukumoto, Y. Utsunomiya, K. Ohbayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L858.
- [6] T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, G. Lucazeau, *Solid State Commun.*, **84** (1992), 341.
- [7] T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, G. Lucazeau, *J. Raman Spectro.*, **24** (1993), 805.
- [8] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, *Solid State Commun.*, **66** (1988), 451.
- [9] C. Thomsen, R. Liu, M. Bauer, A. Wittlin, L. Genzel, M. Cardona, E. Schönerr, W. Bauhofer, W. König, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 55.
- [10] 张若华, 稀有元素化学(天津出版社, 天津, 1987).

STUDY ON THE RAMAN SPECTRUM OF Ce-DOPED Y-Ba-Cu-O SYSTEM

XU CUN-YI SHI LEI ZUO JIAN PANG WEN-HUA ZHANG YU-HENG

(*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 20 February 1995)

ABSTRACT

The phase formation of the samples with the nominal composition $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.55, 1.0$) has been studied by Raman spectroscopy. It is found that the impurity phases of $BaCeO_3$ and $BaCuO_2$ have been formed with Ce doping, besides the orthorhombic Y-123 phase. The results suggest that Ce element may not substitute for Y element to form a Ce-123 phase. Moreover, Ce element formed an impurity phase $BaCeO_3$ with Ba.

PACC: 7830; 7470V