

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的 XRD 和 XPS 研究

李 旗^{1,2)} 潘海斌²⁾ 祝传刚²⁾ 徐彭寿²⁾ 周映雪²⁾ 张新夷²⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

²⁾ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2000 年 4 月 20 日收到, 2000 年 5 月 18 日收到修改稿)

实验研究了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 和光电子能谱 (XPS). 实验发现随着掺杂 (Sn) 量的增加, 晶格参数 a 和 c 都有所变化, $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p$ 芯能级谱也发生了变化. 实验结果表明: 在低掺杂量时, Sn 主要呈二价态, 而在高掺杂浓度时呈四价态, 掺 Sn 对超导电性的影响与其他元素的掺杂不同. 这些实验结果支持化学环境在高温超导样品的电子结构中起着重要作用的结论.

关键词: Bi 系超导体, 掺杂, X 射线衍射, 光电子能谱

PACC: 7470V, 6170T, 7960

1 引 言

通常, 在超导体中加入杂质往往会严重地破坏样品的超导电性, 因而杂质对超导体的物理性质和电子结构的影响就显得十分有意义, 因为它对超导电性的理解可以提供线索, 特别是它有可能揭示出高温超导电性的机理. 因而已广泛应用于高温超导的机理研究^[1, 2].

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi: 2212) 体系, 由于它的临界温度较高, 接近于 85 K, 结构稳定及易于制备单相样品, 自从发现其具有高温超导电性以来就一直成为超导研究的热点, 并已开展了许多掺杂研究. 由于 Cu-O 面对超导电性有重要作用, 因而在 Cu 位掺杂具有重要意义. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中, Cu 位掺 Sn 的掺杂效应与用 3d 元素掺杂的掺杂效应有很大不同^[2, 3]. 而在电子结构研究中, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 体系的价带谱和芯能级谱均出现了刚性移动, 并被解释为结合能参考能级效应^[4, 5], 即价带和芯能级的刚性移动是由于掺杂引起费米能级移动所造成. 但在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, Yang 及其合作者们^[6]认为 Ba3d 的移动是由于掺 Pr 后 Ba-O 键长发生了变化所致, 也就是说是由于离子周围的化学环境发生了变化所导致, 而不是费米能级移动所造成. 本文研究了掺 Sn 的 Bi: 2212

系列超导样品的晶格结构和电子结构. 实验发现: 在低掺杂量时, 随着 Sn 的参入, 晶格参数 c 略有增加, a 变化较小, $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p$ 芯能级没有出现明显的移动, 但在较高的掺杂浓度下, c 减小, a 增大, $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p$ 均出现明显的方向移动. 实验结果说明在低掺杂量时, Sn 离子主要以二价形态进入晶格, 在高掺杂浓度时, 主要呈四价态. 这些结果支持化学环境在芯能级的移动中起重要作用之结论.

2 实验步骤

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.7$ 和 1.0) 系列超导样品是采用固相反应法制备的. 利用高纯度的 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , SnO_2 和 CuO 粉末充分研磨, 在 845°C 下烧结 12h, 将烧结后的块状材料再次研磨, 在同样温度下烧结 24 h, 然后, 再次研磨, 并压制成片状, 在 850 至 920°C 之间烧结 60 h. 所有样品的超导性能采用经典的四引线法检测, 晶格结构采用 X 射线衍射检测, X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$).

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.7$ 和 1.0) 系列超导样品的 X 射线光电子能谱实验是在中国科学技术大学国家同步辐射实验室进行的. 激发源为 Mg 靶的 X 射线源 ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$), 能量分辨率约为 1 eV . 光电子由半球形分析仪收集并测

定. 样品采用非原位(*ex situ*)方法清洁, 并迅速通过快速传递系统将样品传入处于超高真空(UHV)的样品预备室, 然后再传入主室进行光电子能谱的测量. 整个实验过程中, 主室真空度好于 133.322×10^{-10} Pa.

3 结果和讨论

我们研究了 Cu 位掺 Sn 的系列样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 的晶格结构和电子结构. 实验得到的 X 射线衍射图示于图 1 中. 由这些衍射图中各个峰的位置和晶面指数得到了样品的晶格参数, 计算方法为

$$\frac{\lambda}{2\sin\theta} = d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}},$$

其中参数 (h, k, l) 为峰的晶面指标. 晶格参数与掺杂浓度的关系示于图 2 和表 1 中. 表 1 中同时还给出了这些样品的超导温度随掺杂浓度的变化. 图 3 和图 4 是该系列样品的 O1s 和 Cu2p 光电子能谱图, 由此得出了峰位、峰宽及积分强度等信息, 这些信息也列于表 1 中.

表 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的 T_c , XRD 和 XPS 实验结果

x	T_c/K	a/nm	c/nm	O1s	Cu2p _{3/2}
0.0	85.05	0.5416	3.0725	528.6	933.7
0.1	84.82	0.5412	3.0752	—	—
0.2	84.5	—	—	528.6	933.7
0.4	82.34	0.5414	3.0769	528.7	933.6
0.7	<77	0.5418	3.0672	528.8	933.5
1.0	<77	0.5427	3.0586	529.0	933.3

图 1 显示出该系列样品的 XRD 谱均可按照四方相标定, 说明样品为单相结构. 由图 2 可以看出, 在较低的掺杂含量时, 随着掺杂量的增加, 晶格参数 a 略有下降, 而 c 却有所增加; 在较高掺杂浓度下, 晶格参数 (a 和 c) 均呈现出相反的变化趋势. 这一现象与 Bi:2212 和 Bi:2223 相中有些元素的掺杂情况相类似^[7-9]. a 轴的长度被认为受 Cu-O 面上 Cu-O 键长的影响, 与载流子浓度密切相关. a 轴长度的少量减小可能源于空穴浓度的略微增加, 即由于在低浓度掺杂时 Cu-O 键增强所致. 这一观点与 Nkum 和 Datars^[10] 有关掺入原子比为 0.04 的 Sn 时超导温度增加了 3 K 的报道相一致. 而 c 轴的增加则可

能是由于 Sn^{2+} 的离子半径 (0.112 nm) 比 Cu^{2+} 的 (0.069 nm) 大^[11]. 在高掺杂时, a 轴的增大和 c 轴减小极可能是由于 Sn 离子是以四价的形态进入晶格的, 但 Sn^{4+} 的离子半径 (0.071 nm)^[11] 与 Cu^{2+} 的相近. 因而产生这一现象的原因可能有^[12]: 为了电荷平衡, 有额外的氧进入了 Bi-O 层, 导致 Bi^{3+} 孤对的取向发生变化, 使得相邻 Bi-O 层之间的距离减小了. 也可由电荷的角度来解释, 由于高掺杂时, Sn 离子以四价形态进入晶格, 降低了空穴浓度, 并进而降低了 Bi-O 层之间的排斥力, 从而使得晶胞在 c 轴收

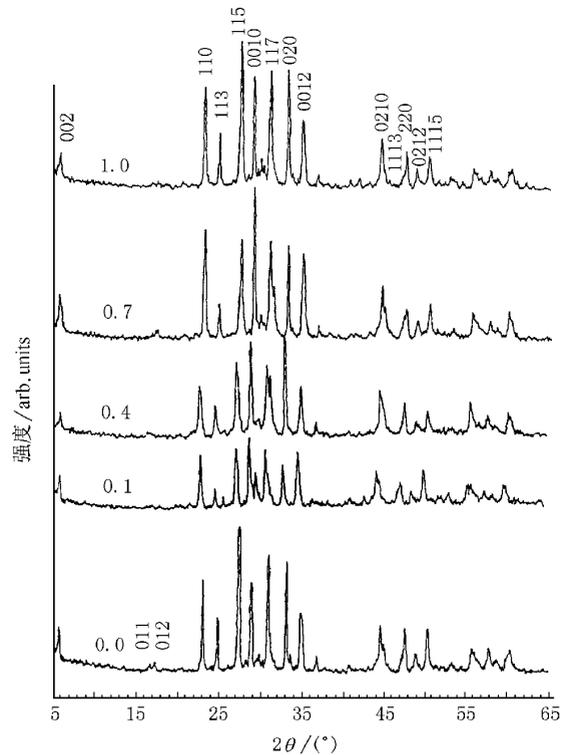


图 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的 XRD 花样

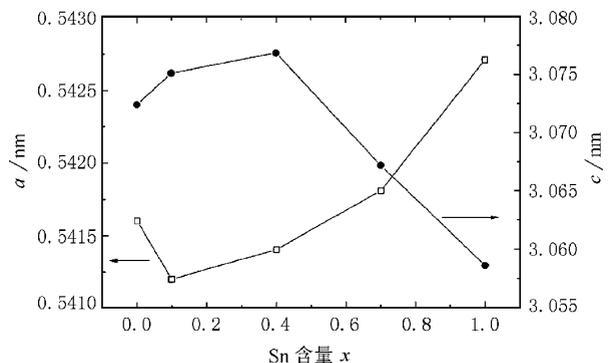


图 2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的晶格参数 a 和 c 随 Sn 含量的变化

缩^[13], a 轴和 c 轴的变化与下面要讨论 $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p$ 芯能级谱的变化相一致.

图 3 是该系列样品的 $\text{O}1s$ 芯能级谱, 在约 531 eV 处没有明显的峰, 即污染信号很小, 说明样品表面是清洁的. 实验图谱和数据显示出仪器具有足够的稳定性和精度检测出小到 0.1 eV 的能量变化. 比较整个系列的五个样品的谱, 可以发现 $\text{O}1s$ 峰的结合能发生了明显的位移. $x=0$ 和 0.2 的样品, 其 $\text{O}1s$ 峰的结合能约为 528.6 eV, 而对于 $x=0.4$ 、0.7 和 1.0 三个样品, $\text{O}1s$ 峰的结合能分别增加到 528.7、528.8 和 529.0 eV, 也就是说 Cu 位掺 Sn 使得 $\text{O}1s$ 峰的结合能升高了. 此外, 随着 Sn 掺杂量的增大, $\text{O}1s$ 谱也变宽了. $\text{O}1s$ 谱随掺杂量的增加而出现的移动, 揭示出 O 原子周围化学环境的变化, 并反映出高掺杂时材料中的空穴数在减少, 这与我们下面关于 $\text{Cu}2p$ 芯能级谱的分析是一致的.

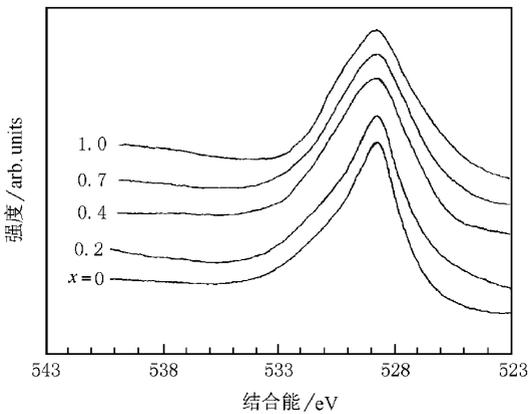


图 3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的 $\text{O}1s$ 芯能级谱

图 4 则是同样这一系列样品的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 芯能级谱. 未掺杂的纯 $\text{Bi}:2212$ 样品的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的主峰, 位于约 933 eV 处, 而卫星峰则在约 942 eV 处. 主峰是电子态 $\text{Cu} 2p^5 3d^{10} L$ 的激发, 而卫星峰则是电子态 $\text{Cu} 2p^5 3d^9$ 的激发, 其中 L 代表位于配体氧离子上的空穴. 值得注意的是随着 Sn 的掺入, $\text{Cu}2p$ 与 $\text{Bi}4f$ 的相对强度也在减小, 显示出 Sn 离子进入了晶格并替代了 Cu 离子. 在低掺杂浓度下, 结合能几乎没有变化, 但在整个掺杂范围内, 结合能减小了 0.4 eV. 虽然 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 芯能级谱主峰以及卫星峰的位置仅有微小的变化, 但是卫星峰与主峰之间的积分强度比 I_s/I_m 随着 Sn 掺杂量的增加, 却呈现出明显的变化: 对于 $x=0$ 、0.2、0.4、0.7 和 1.0 的样品, I_s/I_m 分别为 0.5215、0.5198、0.5144、0.4711 和 0.4038.

这说明在 $\text{Bi}:2212$ 相超导样品中, 掺入的高浓度的 Sn 替代了 Cu , 从而减小了电子组态 $\text{Cu}3d^9$ 的比例, 也就是说, 高浓度的 Sn 的掺入使得 Cu 的平均价态降低了. 这一结果与上述有关 $\text{O}1s$ 谱的分析相一致.

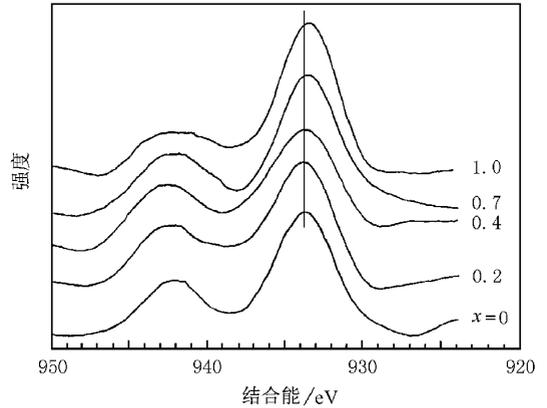


图 4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列超导体的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 芯能级谱

根据以上讨论, 可以看出 Sn 的掺杂与 3d 元素的掺杂明显不同, 不仅表现在超导电性上, 也表现在晶格结构和电子结构上, 而且晶格参数的变化与芯能级谱的位移存在一定的联系. Yang^[6]及其合作者们将 $\text{Ba}3d$ 的位移解释为 $\text{Ba}-\text{O}$ 的键长随 Pr 含量的增加而变化. 而在静电模型中, 化学位移用化学环境 (即电离势和晶格势, 后者也称为马德龙势) 的变化来解释^[14]. 特别是, 随着 Sn 的掺杂, 晶格参数 a 和 c 随掺杂浓度的变化趋势与 $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p$ 两个芯能级谱随掺杂浓度的变化趋势相似, 预示着晶体场有一定的变化并影响了芯能级谱. 因而我们认为本实验结果支持化学环境是影响芯能级和价带结合能的重要因素之结论.

4 结 论

我们实验测量了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ 系列样品的 X 射线衍射和 $\text{O}1s$ 及 $\text{Cu}2p$ 两个芯能级谱. 实验结果及分析支持化学环境是影响芯能级和价带结合能的重要因素之结论.

作者十分感谢中国科学技术大学结构与成分分析中心的张裕恒教授和周贵恩教授在样品结构分析实验中所提供的方便和有益的讨论, 及中国科学技术大学物理系曹烈兆教授和陈仙辉博士等在样品超导性能测试中所给予的帮助.

- [1] V. P. S. Awana , Latika Menon , S. K. Malik , *Phys. Rev.* , **B53** (1996) , 2245.
- [2] Q. Li , H. B. Pan , C. G. Zhu , P. S. Xu and X. Y. Zhang , *J. Low Temp. Phys.* , **20** (1998) , 28.
- [3] Y. Zhao , B. Chen , H. Kennedy , H. Zhang , F. Wang , *Physica* , **C252** (1995) , 381.
- [4] Z. X. Shen , D. S. Dessau , B. O. Wells , C. G. Olson , D. B. Mitzi , L. Lombardo , R. S. List , A. J. Arko , *Phys. Rev.* , **B44** (1991) , 12098.
- [5] M. A. Van Veenendaal , R. Schlatmann , G. A. Sawatzky , W. A. Groen , *Phys. Rev.* , **B47** (1993) , 446.
- [6] I. S. Yang , A. G. Schrott , C. C. Tsuei , G. Burns , F. H. Dacol , *Phys. Rev.* , **B43** (1991) , 10544.
- [7] R. K. Nkum , A. Punnett , W. R. Datars , *Physics* , **C202** (1992) , 371.
- [8] B. Lonnberg , T. Lundstrom , P. Norling , *Physica* , **C191** (1992) , 147.
- [9] P. Sumana Prabhu , M. S. Ramachandra , G. V. Subba Rao , *Physica* , **C211** (1993) , 279.
- [10] R. K. Nkum , W. R. Datars , *Physica* , **C190** (1992) , 465.
- [11] W. R. Kneen , M. J. W. Rogers , P. Simpson , *Chemistry—facts , patterns and principles* (The English Language Book Society and Addison-Wesley Publishers Limited , London , 1978) , p. 796.
- [12] H. W. Zanbergen , W. A. Groen , F. C. Mijlhoff , G. van tendingloo , S. Amelinckx , *Physica* , **C156** (1989) , 325.
- [13] Y. Y. Xue , P. H. Hor , Y. Y. Sun , Z. J. Huang , L. Gao , R. L. Meng , C. W. Chu , J. C. Ho , C. W. Wu , *Physica* , **C158** (1989) , 211.
- [14] J. Q. Broughton , P. S. Bagus , *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* , **21** (1980) , 283.

XRD AND XPS STUDIES OF $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ SYSTEM

LI QI^{1,2)} PAN HAI-BIN²⁾ ZHU CHUAN-GANG²⁾ XU PENG-SHOU²⁾ ZHOU YANG-XUE²⁾ ZHANG XIN-YI²⁾

¹⁾ *National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)*

²⁾ *National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science & Technology of China , Hefei 230029 , China)*

(Received 20 April 2000 ; revised manuscript received 18 May 2000)

ABSTRACT

X-ray diffraction and photoemission measurements have been carried out for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{8+\delta}$ system. With Sn doping , lattice parameters a and c change somewhat , O1s and Cu2p core levels shift differently in binding energy. From the experiment , we can deduce that the Sn ions are mostly in divalent state at small amount of doping , and in trivalent state at high doping level. Doping with Sn may have less influence on the superconductivity than that with other elements. The results support the conclusion that chemical environment plays a major role in the shifts of all core levels in the high T_c superconducting samples.

Keywords : Bi-based superconductor , doping , XRD , photoemission

PACC : 7470V , 6170T , 7960