

# Zn, Ni, Mg 高掺杂 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 的晶体结构比较\*

汪风中 吴小山 蒋树声

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学固体物理研究所, 微结构高等科学技术研究中心, 南京 210093)

(1999 年 12 月 14 日收到, 2000 年 3 月 5 日收到修改稿)

对 Zn, Ni, Mg 高掺杂的  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (LSCO) 超导体的 X 射线衍射谱进行了仔细的分析, 从而获得了各掺杂样品的晶格常量、原子结构参量及衍射的峰形参量, 比较了不同掺杂所引起的晶体结构的差异, 计算了由于掺杂所产生的晶格内部的微应变. 结果表明非磁性金属 Zn, Mg 掺杂比磁性金属 Ni 掺杂更强烈地抑制了 LSCO 的超导电性可能与材料中晶格的微应变有关.

关键词:  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 磁、非磁掺杂, 原子结构参量, 晶格微应变

PACC: 6855

## 1 引 言

元素掺杂是研究高温铜氧化物超导体材料超导电性机理的常用方法之一. 对  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  (LSCO) 超导体而言, 大量的研究表明, 铜位的掺杂对超导临界转变温度有抑制作用, 且当铜位杂质浓度  $y > 0.10$  时一般都不存在超导电性<sup>[1-3]</sup>. 通常认为, 磁性金属掺杂比非磁性金属掺杂对超导电性有更强的抑制作用. 但实验结果表明, 在相同的掺杂水平下, 非磁性的金属 Zn, Mg 比磁性金属 Ni 掺杂更有效地抑制了 LSCO 的超导电性<sup>[4-6]</sup>. 一些研究者认为 Zn 比 Ni 掺杂更强烈地抑制超导电性可能是由于 Zn 掺杂导致杂质 Zn 附近产生了巡游电子的局域磁矩, 但对 Mg 掺杂比 Ni 掺杂更强烈地抑制 LSCO 超导电性的原因还很少有报道. 为了进一步探讨非磁杂质比磁杂质有更强烈地抑制超导电性的成因, 我们选择从正常态高掺杂水平下引起材料晶格的微结构变化来分析探讨超导电性被抑制的可能机理.

LSCO 超导体是从绝缘体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  母相中经  $\text{La}$  位掺碱土金属 Sr 而形成的. 高温下  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  母相为正交相, 空间群可用  $Bmab$  来表示; 化合价为 +2 的金属 Sr 的掺杂使得  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  发生从绝缘体到半导体再到超导体的相变, 同时晶体结构也由相应的正交相向四方相转变<sup>[2]</sup>. 类似的情况也存在于其他系列铜氧化物超导材料中, 由此使人们联

想到超导相的存在与晶体结构相变存在有某种内在联系.

## 2 实验过程

Zn, Ni, Mg 掺杂的  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  样品按文献 [4] 所述的方法用固相反应技术烧结而成. 对 Zn, Mg 掺杂样品, 我们合成了  $y = 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$  等五个化学配比成分的样品; 对 Ni 掺杂, 合成了  $y = 0.0, 0.01, 0.04, 0.10, 0.20, 0.30$  六个样品. 样品的超导电性由四探针方法测量.

所有样品的 X 射线衍射谱的衍射数据是在理学 Rigaku 的 Dmax-rB X 射线衍射仪上收集的, 实验中采用步进扫描方式, 扫描的角范围从  $2\theta = 20^\circ$  到  $110^\circ$ , 步长设置为  $0.02^\circ/\text{步}$ , 每步扫描停留计数的时间为 2s; 仪器用标准的硅粉及  $\text{CaF}_2$  粉校准, 衍射谱的数据用标准的 Rietveld 程序 DBW9411<sup>[7]</sup> 拟合. 拟合过程中不考虑材料的吸收引起的校正, 背景噪声用一个五次幂级数的多项式拟合得到. 衍射峰的峰形用 Voigt 函数描述, 它是高斯函数与洛仑兹函数的线性组合, 也是目前认可的最合适的描述 X 射线衍射峰形的函数之一. 以  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  的结构参量作为初始结构模型, 经仔细的计算, 我们得到了样品的晶格常量、原子结构参量和峰形参量, 衍射谱的拟合质量以  $R$  因子作为判据<sup>[7]</sup>. 典型的  $R$  因子值为  $R_{\text{wp}} = (7-10)\%$ ,  $R_{\text{p}} = (5-7)\%$ , 拟合优度因

\* 国家自然科学基金(批准号: 19704007)及江苏省自然科学基金(批准号: BK97040)资助的课题.

子为  $S=1.7-1.8$ .

### 3 结果与讨论

表 1 至表 3 是经 Rietveld 拟合所得到的各掺杂样品的晶格参量、原子结构参量与峰形参量. 拟合过程中, 我们发现所有样品均为单相材料, 没有杂质相. 在 Zn 掺杂的样品中, 存在一个从四方相(空间群为  $I4/mmm$ )到正交相转变的相变, 相变是在  $0.10 < y < 0.20$  范围内进行的, 而 Mg, Ni 掺杂的样品中没有发现相变的迹象. 从沿晶格  $c$  方向的晶格常量的变化可看出, Zn 掺杂样品的四方相区,  $c$  随 Zn 含量  $y$  的变化率  $dc/dy \approx 0.13 \text{ nm/Zn 原子}$ , 而随 Ni, Mg 含量的变化率相近, 约为  $0.08 \text{ nm/原子}$ ; 另外, 虽然在我们的实验精度下未测到掺 Mg 样品的结构相变, 但与 Zn 掺杂类似, 晶格常量  $c$  在掺杂

浓度  $0.10 < y < 0.20$  的范围内发生了跳变, 即当  $y < 0.10$  时,  $c$  随  $y$  增加而减小; 当  $0.10 < y < 0.20$  时,  $c$  有一跳跃性的增加;  $y$  进一步增加,  $c$  则再一次下降. 我们认为有两种可能导致了掺 Mg 样品晶格常量  $c$  的异常变化: 一是在晶格常量异常变化的掺杂范围内可能发生了我们尚未探测到的结构相变; 另一种可能的原因是由于掺杂原子与 Cu 原子在原子尺度及电负性上存在差异, Mg 原子的掺杂导致晶胞中各原子的相对位移, 从而在晶格中产生较大的应变和晶胞畸变. 这个猜想可从晶胞中  $La$  晶位及  $\alpha(2)$  晶位的坐标的变化得到初步证实. 从表 1 到表 3 中可以看出, 在  $0.10 < y < 0.20$  的掺杂水平下,  $La$ (Sr) 原子及  $\alpha(2)$  晶位上 O 原子的  $z$  坐标都发生了跳变, 而 Ni 的掺杂导致了晶格参量及原子的坐标参量的单调变化.

表 1 掺 Zn 的 LSCO 的原子结构参量、衍射峰形参量及由此计算得到的晶格微应变  $\delta$

$y$	0.0	0.05	0.10	0.20	0.30
S.G.	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Bmab$	$Bmab$
$a/\text{nm}$	0.37798(2)	0.37775(1)	0.37932(1)	0.53708(2)	0.53636(1)
$b/\text{nm}$				0.53803(2)	0.53932(1)
$c/\text{nm}$	1.32452(6)	1.31942(4)	1.31147(5)	1.31573(6)	1.30635(3)
$y_{La/Sr}$				0.005(7)	0.013(5)
$z_{La/Sr}$	0.3611(5)	0.3612(7)	0.3614(4)	0.3604(6)	0.3615(3)
$z_{\alpha(1)}$				0.0024(18)	0.0135(15)
$y_{\alpha(2)}$				-0.0054(11)	-0.019(21)
$z_{\alpha(2)}$	0.1835(17)	0.1903(12)	0.1802(18)	0.1768(23)	0.2035(19)
$u$	-0.064(1)	-0.0054(9)	-0.00(1)	-0.00(2)	-0.092(1)
$v$	0.075(2)	0.0124(9)	0.031(1)	0.02(2)	0.104(2)
$w$	0.0032(3)	0.0115(2)	0.010(3)	0.0127(3)	-0.000(3)
$\delta/\%$	0.233(2)	0.110(6)	0.208(5)	0.0148(5)	0.267(4)

表 2 掺 Ni 的 LSCO 的原子结构参量、衍射峰形参量及由此计算得到的晶格微应变  $\delta$

$y$	0.0	0.01	0.04	0.10	0.20	0.30
$a/\text{nm}$	0.37798(2)	0.37701(2)	0.37706(2)	0.37803(2)	0.37823(2)	0.38025(8)
$c/\text{nm}$	1.32452(6)	1.32003(6)	1.31801(8)	1.31576(6)	1.30848(5)	1.30655(3)
$z_{La/Sr}$	0.3611(5)	0.3610(3)	0.3612(4)	0.3609(5)	0.3613(4)	0.3621(4)
$z_{\alpha(2)}$	0.1835(17)	0.1941(17)	0.1867(17)	0.1866(21)	0.1860(16)	0.1817(15)
$u$	-0.064(1)	-0.028(1)	-0.073(2)	-0.005(1)	-0.048(2)	-0.038(2)
$v$	0.075(2)	0.028(1)	0.062(2)	0.023(1)	0.079(2)	0.074(1)
$w$	0.0023(3)	0.0114(3)	0.0095(4)	0.0125(3)	-0.0131(4)	0.0055(3)
$\delta/\%$	0.233(2)	0.095(3)	0.093(3)	0.163(5)	0.2410(7)	0.2990(8)

表 3 掺 Mg 的 LSCO 的原子结构参量、衍射峰形参量及由此计算得到的晶格微应变  $\delta$ 

$y$	0.0	0.05	0.10	0.20	0.30
$a/\text{nm}$	0.37798(2)	0.37771(2)	0.37789(2)	0.37861(2)	0.38125(1)
$c/\text{nm}$	1.32452(6)	1.31981(6)	1.31599(5)	1.31926(6)	1.30821(3)
$z_{\text{La/Sr}}$	0.3611(5)	0.3612(4)	0.3609(5)	0.3613(4)	0.3621(4)
$z_{\text{Cu2}}$	0.1835(17)	0.1867(17)	0.1866(21)	0.1866(16)	0.1817(15)
$u$	-0.064(1)	-0.073(2)	-0.005(1)	-0.048(2)	-0.038(2)
$v$	0.075(2)	0.062(2)	0.023(1)	0.079(2)	0.074(1)
$w$	0.0023(3)	0.0095(4)	0.0125(3)	0.0131(4)	-0.0055(3)
$\delta/\%$	0.233(2)	0.093(3)	0.163(5)	0.241(7)	0.299(8)

对样品衍射谱的衍射峰形的分析可以进一步定量说明晶格中的微应变,为此我们对所有样品的衍射峰形进行了仔细的分析.在相同的实验条件下,我们收集了标准硅粉(由日本理学公司提供,晶粒粒度足够大且无晶格内应变-无物理展宽)的衍射数据,用 Rietveld 精修方法得到了标准硅粉的峰形参量: $u_s = -0.0376(9)$ ,  $v_s = 0.0209(7)$ ,  $w_s = 0.00612(8)$ . 根据 Landford<sup>[8]</sup>对衍射峰形分析的结果,仪器引起衍射线的宽化可表示为

$$\beta_s = (u_s \tan^2 \theta + v_s \tan^2 \theta + w_s)^{1/2}. \quad (1)$$

通常衍射仪的衍射峰形是高斯函数和 Cauchy 函数的线形组合, Cauchy 函数为主要部分,尤其在高角区<sup>[9]</sup>,因此我们假定样品本身的物理展宽与衍射仪所引起的衍射线增宽之间满足 Cauchy 关系<sup>[9,10]</sup>,即

$$\beta = \beta_s + \beta_p, \quad (2)$$

$\beta$  是样品衍射线的半高宽(FWHM),可以用和  $\beta_s$  相同的公式(1)来得到, $\beta_p$  是样品的物理展宽.由晶粒碎化和显微应力理论<sup>[11]</sup>,衍射线的物理展宽可用下式表示:

$$\beta_p \cos \theta / \lambda = K/L + 4\delta \sin \theta / \lambda. \quad (3)$$

(3)式右边第一项代表晶粒细化对衍射线宽化的贡献, $K$  为常量, $L$  表示晶粒尺寸.根据对超导材料粒度及晶格微应变引起的衍射线增宽的一般结果<sup>[10,11]</sup>, $L$  很大,因而由晶粒细化引起的衍射线的展宽很小,可以忽略不计.(3)式右边第二项即是由晶格微应变对衍射线宽化的贡献.

表 1 到表 3 的最后 4 行给出了对各样品进行拟

合得到的衍射线的峰形参量  $u, v, w$  及由此计算得到的晶格的平均微应变  $\delta$ . 从计算得到的  $\delta$  值可以看出,  $0.04 \leq y \leq 0.30$  时,掺 Ni 样品的平均晶格微应变  $\delta$  随着 Ni 含量  $y$  的增加而增大,且变化的幅度小,而掺 Zn, Mg 的样品的平均晶格微应变均在掺杂水平  $0.10 < y < 0.20$  的范围内发生了跳变. Zn 掺杂的结构相变可能是引起掺 Zn 样品晶格平均微应变跳变的原因,虽然随掺杂含量增加会引起  $\delta$  的增大,但从四方到正交的结构相变会释放大量的晶格应变,从而导致晶格微应变跳跃性地下降;掺 Mg 样品平均晶格微应变的跳跃性变化则可能与晶格中原子的相对位移有关,而晶体结构的这种大的变化可能与超导电性被抑制有关.

## 4 结 论

我们用 Rietveld 标准算法拟合了 La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Cu<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>4</sub> ( $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}; y \leq 0.30$ ) 的 X 射线衍射谱,讨论了各种不同掺杂剂掺杂引起的晶格结构的变化情况,从衍射线性分析了掺杂引起的平均晶格微应变与掺杂浓度变化的关系.从而得到 Mg, Zn 晶格应变及晶格参量的变化相类似,均出现跳跃现象. Zn 掺杂中这种跳跃与结构相变相联系,而 Mg 掺杂中与晶格中原子的相对位移有关.我们认为非磁性金属 Zn, Mg 掺杂比磁性金属 Ni 掺杂对 LSCO 的超导电性有更强的抑制作用可能与晶格微应变的变化有关.

[1] H. Takahashi, H. Shaked, B. A. Hunter, P. G. Radaelli, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.*, **B50** (1994), 3221.

[2] B. Dabrowski, Z. Wang, K. Rogacki, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, J. L. Wagner, B. A. Hunter, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1999), 1348.

- [ 3 ] Z. Q. Mao ,G. J. Xu ,M. L. Tian ,Y. Wang ,Y. H. Zhang ,*Physica* **C266**( 1996 ) 27.
- [ 4 ] X. S. Wu ,S. S. Jiang ,F. M. Pan ,J. Lin ,N. Xu ,Z. Q. Mao ,G. J. Xu ,Y. H. Zhang ,*Physica* **C266**( 1996 ) 296.
- [ 5 ] X. S. Wu ,S. S. Jiang ,F. M. Pan ,J. Lin ,N. Xu ,Z. Q. Mao ,G. J. Xu ,Y. H. Zhang ,*Physica* **C271**( 1996 ) 331.
- [ 6 ] X. S. Wu ,J. Lin ,W. J. Liu ,W. M. Chen ,X. Jin ,S. S. Jiang ,Z. Q. Mao ,G. J. Xu ,H. Zhang *J. Supercon.* **10**( 1997 ) 159.
- [ 7 ] D. B. Wiles ,R. A. Young *J. Appl. Cryst.* **14**( 1981 ) 149.
- [ 8 ] H. P. Klug ,L. E. Alexander ,*X-ray Diffraction Procedures* ( 2 nd ) ed. John Wiley ( New York ,1974 ) p. 661.
- [ 9 ] D. Balzar ,*J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**( 1993 ) , 321.
- [ 10 ] X. S. Wu ,W. M. Chen ,X. Jin ,S. S. Jiang ,*Physica* ,**C273** ( 1996 ) 99.
- [ 11 ] S. T. Huang *Solid X-Ray Dynamics in Solid* ( Advanced Education Press ,Beijing ) p. 321 ( in Chinese ] 黄胜涛 ,*固体 X 射线学* ( 高等教育出版社 ,北京 ) ,第 321 页 ] .

## MICROSTRUCTURES OF Zn ,Ni ,Mg DOPED La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> IN HIGH DOPING LEVEL \*

WANG FENG-ZHONG WU XIAO-SHAN JIANG SHU-SHENG

( State Key Laboratory of Solid State Microstructures ,Institute of Solid State Physics ,Nanjing University ;  
Center for Advanced Studies in Science and Technology of Microstructures ,Nanjing 210093 ,China )

( Received 14 December 1999 ; revised manuscript received 5 March 2000 )

### ABSTRACT

We successfully synthesized La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( M = Zn ,Ni ,Mg ) with  $y \leq 0.30$  ceramic cuprates. X-ray diffraction studies show that there is no impurity phase in all Zn ,Ni ,Mg-doped LSCO. Rietveld refinement technique is used to obtain the lattice constant ,atomic position coordinates and reflection profile parameters for all samples. There is a tetragonal-to-orthorhombic phase transition in the range of  $0.10 < y < 0.20$  for Zn-doped samples. No phase ransition occurs in Ni and Mg-doped LSCO in the whole doping range in the accuracy of our experiments. There is a jump in lattice parameter  $c$  for Zn and Mg-doped LSCO in the same doping range from  $y = 0.10$  to  $y = 0.20$  , the relative change of atomic coordination of  $z$  for La ( Sr ) in La-site and O in ( 2 ) site also has a jump in Zn or Mg-doped samples in the same doping range. The former may be due to the occurrence of T-O Phase transition , and the latter may be due to the relative movement of atoms in the unit cell. This may indicate that there may exist a phase transition or large lattice microstrain. The fitted atomic parameters for Ni-doped samples vary monotonically. In the assumption of Cauchy relation between machine broadening and physical broadening , the physical broadening of each reflection for each sample is obtained. In this way , we calculated the average microstrains for Zn ,Ni and Mg-doped samples. The variation of  $\delta$  has a jump in Zn or Mg-doped samples while  $\delta$  vary monotonically in Ni-doped samples. The jump may be related to the relative movements of each atom in the unit cell. This result is consistent with those obtained from the change of lattice parameters. The large changes of lattice parameters , relative atomic positions and microstrains may be related to the suppression of  $T_c$  of the samples in superconducting state.

**Keywords :** La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> , magnetic and non-magnetic doping , atomic structural parameters , microstrain

**PACC :** 6855

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 19704007 ) and by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant ,No. BK97040 ) .