

Fe 掺杂 YBCO 体系结构变化与团簇效应的正电子实验研究*

刘丽华¹⁾ 董成²⁾ 邓冬梅¹⁾ 陈镇平¹⁾ 张金仓¹⁾

¹⁾ 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453002)

²⁾ 中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

(2000 年 5 月 29 日收到, 2000 年 11 月 6 日收到修改稿)

用固态反应法制备了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0-0.5$) 一系列样品, 反应在空气中进行. 运用正电子湮没技术、扫描电子显微镜和 X 射线衍射进行了研究, 并测定了氧含量. 正电子湮没结果发现, $x=0.12$ 时短寿命分量 τ_1 和长寿命分量 τ_2 都存在一异常变化. X 射线衍射和扫描电子显微镜研究分别表明, 材料在 $x=0.12-0.15$ 区间内发生正交-四方相变, 晶粒尺寸突然由小变大. 通过对上述实验结果的分析可以得到, 在该类材料中, 正电子对结构相变十分敏感; 另外, 当 Fe 掺杂量增大到一定程度时, Fe 原子由随机分布变为成簇分布.

关键词: Fe 掺杂 YBCO, 高温超导电性, 正电子湮没, 结构相变

PACC: 7470, 7870, 8130

1 引 言

在氧化物高温超导体中, YBCO 以其代表性的物理特性与典型的结构特征在高温超导机理的研究中倍受人们重视. 元素替代作为一种重要手段已被应用到高温超导机理的研究之中^[1-3]. 其中, 利用 Fe 进行 Cu 位替代, 便是重要而典型的一种. 这是因为 Cu-O 高温超导体在结构上的一个共同特点是晶胞元胞中都存在 CuO_2 面和 CuO 链, Fe 是与 Cu 临近的过渡元素, 对 Cu 进行 Fe 掺杂有助于探索 Cu 在 Cu-O 高温超导体中所起的作用. 在这方面, 已经运用了诸如中子衍射、穆斯堡尔谱、热重分析、X 射线衍射 (XRD) 等手段进行了系统研究^[4,5], 主要结论是:

1. 低掺杂浓度下 Fe 原子掺杂主要发生在 Cu-O 链上的 $\text{Cu}(1)$ 位, 随掺杂量不断增加才有一小部分 Fe 掺杂 CuO_2 面上的 $\text{Cu}(2)$.

2. Cu-O 链上的氧具有不稳定性, 很容易从晶格中跑出. 因此 YBCO 是一种缺氧型化合物, 氧空位主要分布在 Cu-O 链区.

3. 作为一种 3d 金属, Fe 对二价 Cu 的掺杂将

吸引更多的氧进入晶胞以满足 Fe 的配位要求.

4. $x < 0.06$ 时掺杂对超导转变温度 T_c 的影响很小, T_c-x 曲线接近水平, Fe 含量的进一步增加导致 T_c 的迅速下降并伴随正交-四方相变的发生.

正电子作为一种对电子结构和缺陷敏感的探针, 在金属和半导体中应用十分广泛, 并被及时引入到高温超导体的研究之中, 获得了一些重要而有价值的研究成果. 首先, 正电子对氧空位型缺陷敏感^[6]. 其次, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$) 体系当中, 正电子采样密度分布主要集中在 Cu-O 链区^[7-9].

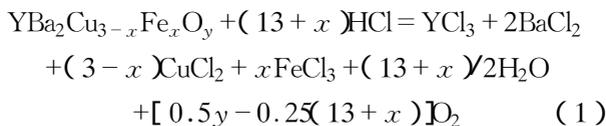
考虑到 YBCO 体系的结构特点和正电子的湮没特征, 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}$) 体系进行系统的正电子实验研究是非常有意义而且可行的. Zhang 等^[10] 已经对 Al-YBCO 体系进行了寿命谱的研究, 发现在相变前后正电子寿命两分量和电子浓度都有一个相应的变化. Zhang^[11] 也曾做过 Fe-YBCO 体系的正电子实验, 认为对于经过氧气处理的样品, 短寿命分量随掺杂量的增加而减小. 本文报告了作者利用正电子寿命谱技术对未经氧气处理的 Fe-YBCO 体系进行研究的结果, 发现 $x=0.12$ 时短寿命分量 τ_1 和长寿命分量 τ_2 都存在一异常变化.

* 国家重点基础研究专项基金 (批准号: NKBRF-G19990646), 国家自然科学基金 (批准号: 19874017) 资助的课题.

X 射线衍射和扫描电子显微镜 (SEM) 研究分别表明, 材料在 $x = 0.12 \sim 0.15$ 区间内发生结构相变, 晶粒尺寸突然由小变大. 通过对上述实验结果的分析我们得到, 在该类材料中, 正电子对结构相变十分敏感. 另外, 当 Fe 掺杂量增大到一定程度时, Fe 原子由随机分布变为成簇分布. 我们从实验条件、体系结构缺陷和原子成簇方面给予了初步讨论.

2 实 验

实验所用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0 \sim 0.5$) 样品采用固态反应法制备. 分析纯的粉末原料 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 和 Fe_2O_3 按一定的比例进行混合, 充分研磨, 在 900°C 下预烧 24h, 缓慢降温. 二次研磨压片后, 900°C 下烧结 24h, 经 22h 缓慢降温至室温. 为减小正电子实验过程的离散性, 所有样品均严格控制在相同的条件下制备. 正电子实验采用美国 ORTEC-100U 快快符合型寿命系统, 时间分辨率 (FWHM) 为 220ps, 正电子源采用强度为 $10\mu\text{Ci}$ 的 ^{22}Na , 密封在 Mylar 膜中, 采用 Pilot-塑料闪烁体探头. 每个寿命谱总计数不少于 1×10^6 , 以保证足够的精确度. 去除背景和源贡献后, 寿命谱采用 POSITRONFIT-EXTENDED 程序进行两分量解谱, 拟合方差接近于 1.1. 结构分析采用 MXP-AHF18 X 射线衍射仪. SEM 采用 Amray1000B 扫描电子显微镜进行. 电阻测量采用标准四引线法, 电压测试精度为 10^{-7}V , 测试电流为 1mA. 同时对磁化率进行了测量. 氧含量的测定采用体积法, 其基本原理是: 将少量 Fe-YBCO 样品称重后溶于一定浓度的盐酸溶液, 反应放出氧气, 方程式为



根据 (1) 式可以得出

$$\frac{M_s}{F_w} = \frac{m}{[y - 0.5(13+x)] \times 16} \quad (2)$$

其中 M_s 是样品质量, F_w 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的分子量, m 为氧气质量, 可以通过排水法测反应放出的氧气体积得出, x 为 Fe 掺杂量. 未知氧含量 y 就可以通过 (2) 式算出. 有关氧含量测定的实验装置、详细过程将另行叙述.

3 结果与讨论

图 1 给出了部分样品 XRD 结构分析的实验结果. 图 1 中没有明显的杂峰存在, 因此样品有很好的单相性. 由电阻和磁化率的测量得到的 T_c 随 x 的变化曲线与文献 [1] 所报道的结果基本一致, 说明样品具有 Fe 掺杂体系的一般典型的超导行为, 因而就样品本身质量而言具有高度的可靠性. 图 2 和图 3 给出了正电子湮没短寿命分量 τ_1 和长寿命分量 τ_2 随掺杂量 x 的变化结果. 短寿命分量 τ_1 随掺杂量 x 的变化特征是: $x \leq 0.12$ 时, τ_1 随 x 的增加由 187ps 上升为 201ps, $x > 0.12$ 时出现一突然下降, $x = 0.15$ 时下降为 194ps, 然后略有上升并随 x 的增加大体保持一稳定值. 长寿命分量 τ_2 随 x 的变化特征为: $x \leq 0.12$ 时保持在 520—540ps 之间, $x = 0.12$ 时迅速减小, $x \geq 0.15$ 后在 485—500ps 之间保持不变.

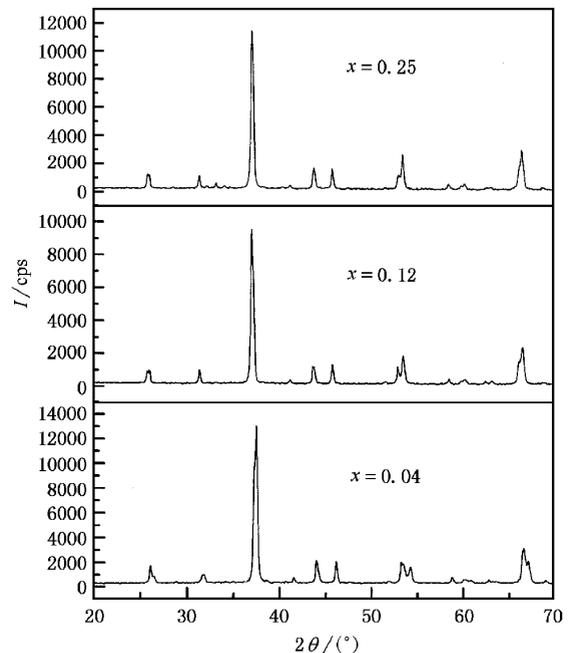


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 部分掺杂量样品的 XRD 图

YBCO 体系中, 根据正电子湮没寿命的不同我们可以将其分为自由态湮没和俘获态湮没. 自由态湮没即正电子在完整晶格中的湮没, 寿命为 160—180ps^[12, 13]. 俘获态湮没发生在介质中的缺陷处, 缺陷处的电子密度较低, 且呈负电性, 由于库仑引力的作用, 正电子容易被缺陷俘获, 而后再湮没. 因为正电子寿命与湮没处附近的电子密度成反比, 所以正

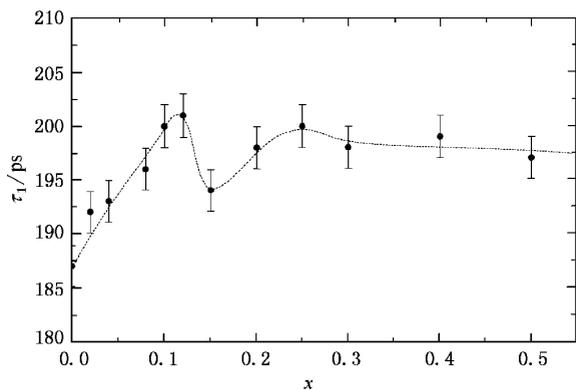


图2 YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y 中短寿命分量 τ₁ 随 Fe 掺杂量 x 的变化曲线

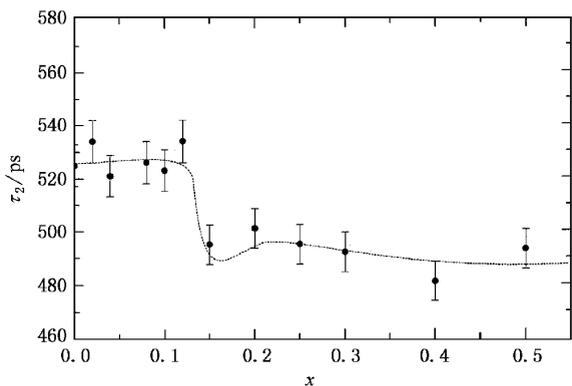


图3 YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_y 中长寿分量 τ₂ 随 Fe 掺杂量 x 的变化曲线

电子在电子密度低的缺陷处湮没,寿命必然变长.俘获态湮没可以分为浅俘获区湮没的深俘获区湮没;浅俘获区为氧空位、孪晶界、位错、金属空位,正电子湮没寿命在 200—300ps 之间^[6],深俘获区是孔隙、裂缝、晶粒间界等,正电子寿命在 400ps 以上^[14].由实验结果可以看出,τ₁ 的变化范围在 187—201ps 之间,这一寿命值告诉我们,τ₁ 主要反映了正电子在自由态和浅俘获区的湮没过程.τ₂ 在 480—540ps 之间则主要反映了正电子在深俘获区的湮没过程.因为所有样品均在相同的条件下制备,对于不同的掺杂量的样品,位错、金属空位、裂缝和孔隙在样品中的分布大致相同,它们对正电子湮没的贡献大体是一样的,所不同的只有因为 Fe 的掺杂而引起的晶体结构本身和氧空位及晶粒间界的不同.

Seeger^[15]系统研究了正电子在固体材料中的湮没特征,根据他的二态俘获模型,有

$$\tau_1 = \tau_f + \tau_f \mu_v C_v (\tau_v - \tau_f), \quad (3)$$

其中 μ_v 和 C_v 分别为缺陷俘获率和缺陷浓度,τ_f 为自由态湮没寿命.因为正电子在缺陷处湮没的寿命大于体寿命,即(τ_v - τ_f)为正的常量,所以 τ₁ 的变化主要受缺陷浓度 C_v 的影响.对我们的样品来说 C_v 的变化主要指氧空位的变化.

对于我们的实验结果,τ₁ 在 x ≤ 0.12 时随 Fe 含量的增加说明在这个区间中氧空位浓度是不断增加的.这似乎与氧含量随 Fe 含量增加而增加的结论相矛盾.对此,我们可做如下理解.研究表明^[16],对未掺杂 YBCO,若降温过程足够缓慢,即使在空气中退火也能使 YBCO 中的氧含量不断增加,使之接近于 7,以满足 Cu 的配位要求.我们测量得到的未掺杂 YBCO 样品的氧含量为 6.98,说明有少量氧空位存在,正电子寿命为 187ps,稍大于体寿命.对于 Fe, Co 掺杂的 YBCO 样品,由于 YBa₂Cu_{3-x}M_xO_y (M = Fe, Co) 中的氧分压大于外部环境,若只在空气中退火,与母料 YBCO 不同,即使延长降温时间也不能使样品吸入足够的氧以满足 Fe 的配位要求. Sydow 等^[16]证明只有加大氧分压或经 O₃ 处理才能得到较高的氧含量和 T_c. 我们的样品是在空气中制备的,由于环境氧分压的不足,氧含量的增加满足不了铁的需要.我们知道,因为 Fe 的三价性,每掺入二个 Fe 就需要多进入一个氧来维持配位平衡.但对于我们的样品来说由于氧含量的不足(如表 1, x = 0.1 时的氧含量为 6.97,如果每增加两个 Fe 原子就增加一个氧原子,那么 x 增加到 0.4,氧含量应增加到 6.97 + (0.4 - 0.1) / 2 = 7.12,而实际上 x = 0.4 时的氧含量只有 7.06.显然,氧含量的增加并没有满足 Fe 原子增加的需要.)就使得 Fe 周围缺氧,即生成了有效氧空位,并且随 Fe 掺杂量 x 的增加,这种有效的氧空位会越来越多, C_v 越来越大,导致 τ₁ 在 x ≤ 0.12 时的增长.

x ≤ 0.12 时, Fe 在 YBCO 中掺杂量较小, Fe 原子之间距离较大,相互之间作用力较小,因此 Fe 原子在样品中均匀分布.而当 Fe 含量达到一定浓度,也就是 x > 0.12 时,由于能量上的要求, Fe 在 Fe-YBCO 中容易相互作用而形成簇合物,尤其是在低的氧分压情况下.这种簇合物以六聚物和双链配位在能量上最为有利.图 4 给出了成簇结构示意图. Islam 等^[17]和 Katsuyama 等^[18]分别从理论和实验上证明了这种现象的存在.这样,相邻的 Fe 原子共同分享一个氧原子,同样的 Fe 含量所需要的氧原子数由于成簇而减少,从而使得 Fe 周围的有效氧空位

数降低, C_v 变小, 导致 $x > 0.12$ 时 τ_1 的急剧下降. $x = 0.15$ 时下降到最低点. 之后过量的 Fe 原子基本以簇合的形式存在. 由于团簇数量不断随 x 增加, 有效氧空位也不断增加, τ_1 又继续上升. 但当 Fe 掺杂量增大到一定程度 ($x \geq 0.4$) 时, Fe 原子开始替代 $Cu(2)$ 位, 因为 $Cu(2)$ 位周围的氧是五配位的, 因而 Fe 替代 $Cu(2)$ 并不引入有效氧空位, 这样氧空位浓度便趋于饱和, 反映在 τ_1 的变化上即为 τ_1 不再随 x 的增加有大的变化.

表 1 Fe 掺杂 YBCO 晶格参量与氧含量

x	a/nm	b/nm	c/nm	y
0.00	0.38201	0.38879	1.16787	6.98
0.02	0.38228	0.38882	1.16370	6.97
0.04	0.38386	0.38811	1.17012	6.97
0.08	0.38524	0.38700	1.17003	6.95
0.10	0.38535	0.38672	1.17001	6.97
0.12	0.38597	0.38658	1.16955	6.97
0.15	0.38630	0.38630	1.16938	6.99
0.20	0.38634	0.38634	1.16910	6.99
0.25	0.38702	0.38702	1.16952	7.04
0.30	0.38696	0.38696	1.16928	7.05
0.40	0.38711	0.38711	1.16825	7.06
0.50	0.38754	0.38754	1.16867	7.08

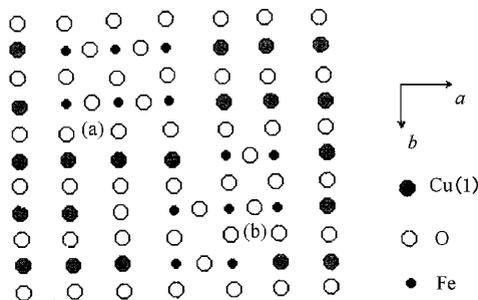
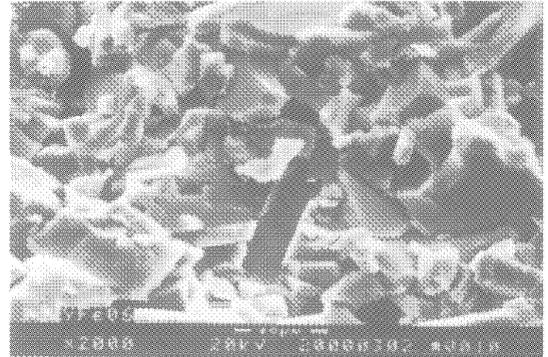


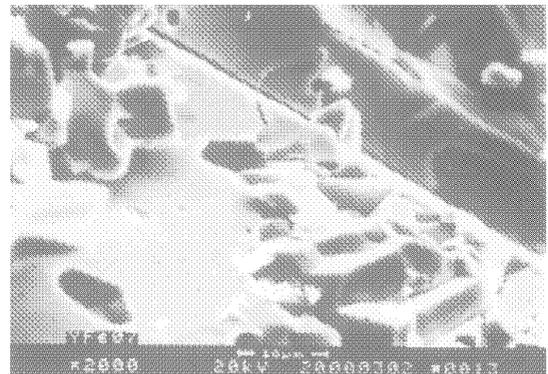
图 4 Fe 原子在 Fe-YBCO 中成簇示意图
(a) 为六聚物 (b) 为双链结构

图 5 为部分 Fe 掺杂量样品表面的 SEM 图, 从图 5 上可以看出, Fe 原子成簇后晶粒明显大于成簇前. 我们认为, 一方面, 这可能是由于不同晶胞之间的 Fe 原子成簇使晶胞之间的作用力增强, 有利于晶胞之间的连接; 另一方面, 由于样品在 $x = 0.15$ 时已经变为四方相(表 1), a 与 b 轴的相等使得晶胞之间的规则排列更容易进行, 所以样品在烧结过程中更容易长成较大的晶粒. 以上这两方面的共同作

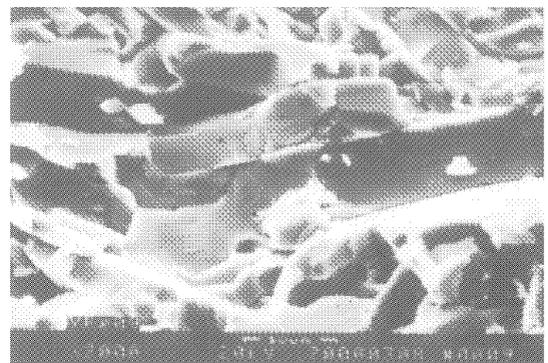
用导致了 $x = 0.15$ 时大晶粒的形成. 而当 x 进一步增大时, 晶粒尺寸反而又变小, 我们认为这是由于掺杂量较大时, 部分 Fe 原子开始替代 $Cu(2)$ 位, 同一晶胞内的 $Fe(1)$ 和 $Fe(2)$ 相互作用并参与成簇, 不同晶胞之间的 Fe 原子相互作用的机会相对减少, 大晶粒不再容易形成. 如图 5 所示, $x = 0.25$ 时, 晶粒尺寸反而又变小.



(a) $x = 0.12$



(b) $x = 0.15$



(c) $x = 0.25$

图 5 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ 部分 Fe 掺杂量样品的 SEM 照片

对长寿命分量 τ_2 而言,它主要反映了正电子在晶粒间界处的湮没情况. 因为

$$\tau^{-1} = \int_{-\sigma}^{\sigma} \rho_+(r) \rho_-(r) dr. \quad (4)$$

这里 $\rho_+(r)$, $\rho_-(r)$ 分别为正电子、电子密度. 所以正电子寿命与电子浓度成反比. $x \leq 0.12$ 时, τ_2 基本不变, 表明晶粒间界处的电子浓度没有发生大的变化. $x > 0.12$ 时, 晶粒间界忽然变小, 电子浓度增大, 寿命减小. 这也可能与 Fe 原子的成簇行为有关, 有待于进一步研究.

4 结 论

用固态反应法制备了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x =$

$0-0.5$) 一系列样品, 反应在空气中进行. 运用正电子湮没技术、扫描电子显微镜和 X 射线衍射进行了研究, 并测定了氧含量. 正电子湮没结果发现, $x = 0.12$ 时短寿命分量 τ_1 和长寿命分量 τ_2 都存在一异常变化. X 射线衍射结构分析和扫描电子显微镜研究结果分别表明, 样品在 $x = 0.12$ 与 0.15 之间发生正交-四方相变, 晶粒尺寸也由小突然变大. 通过对上述实验结果的分析, 我们得到: 在 Fe-YBCO 体系中, $x = 0.12$ 处存在的正电子寿命的反常表明正电子对结构相变十分敏感. 另外, 随掺杂量 x 的不断增大, 为满足能量上的要求, 掺杂 Fe 原子由随机分布变为成簇分布. 这种成簇使得晶胞之间的联系加强, 容易形成大的晶粒, 在实验上给 Fe 成簇理论以证明.

- [1] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibeshulz, S. A. Sunshine, *Phys. Rev.*, **37B**(1988), 7458.
- [2] V. N. Narozhnyi, V. N. Kochetkov, *Phys. Rev.*, **53B**(1996), 5856.
- [3] L. W. Zhang, T. G. Chen Tin-guo, *Acta Phys. Sin.*, **47** (1998), 1906 (in Chinese) [张留碗、陈廷国, *物理学报*, **47** (1998) 1906].
- [4] K. Westerholt, H. J. Wuller, H. Bach, P. Stauche, *Phys. Rev.*, **39B**(1989), 11680.
- [5] V. E. Gasumyants, S. A. Kasmin, V. I. Kaidanov, E. V. Vladimirskaia, *Supereond. Phys. Chem. Techn.*, **5**(1992), 674.
- [6] Ristom, Nieminen, *J. Phys. Chem. Solids.*, **52** (11/12) (1991), 1577.
- [7] E. C. VonStetten, S. Berko, X. S. Li, R. R. Lee, J. Brynsted, D. Singh, H. Krakauer, W. E. Pickett, R. E. Cehen, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988) 2198.
- [8] Y. C. Jean, C. S. Sunder, A. Bharathi, J. Kyle, H. Nakanish, P. K. Tseng, C. W. Chu, P. E. A. Turchi, M. J. Fluss, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1593.
- [9] B. Chakraborty, *Phys. Rev.*, **39B**(1989) 215.
- [10] J. C. Zhang, F. Q. Liu, G. S. Cheng, J. X. Shang, J. Z. Liu, S. S. Cao, Z. X. Liu, *Phys. Lett.*, **201A**(1995), 70.
- [11] H. Zhang, *Phys. Stat. Sol.*, **121a**(1990) K207.
- [12] L. C. Smedskjaer, B. W. Veal, D. G. Legnini, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, *Phys. Rev.*, **37B**(1988) 2330.
- [13] A. G. Balogy, W. Puff, L. Liskay, B. Mornal, *Phys. Rev.*, **38B** (1988) 2883.
- [14] P. Hautojarvi, *Positron Annihilation Technology* (Science Press, Beijing, 1983) p. 255 (in Chinese) [P. 豪托贾维, *正电子湮没技术* (科学出版社, 北京, 1983), 第 255 页].
- [15] A. Seeger, *J. Phys.*, **3B**(1973) 248.
- [16] J. P. Sydow, R. A. Buhrman, B. H. Moeckly, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998) 3512.
- [17] M. S. Islam, C. Ananthamohan, *Phys. Rev.*, **44B**(1991) 9492.
- [18] S. Katsuyama, Y. Ueda, K. Kosuge, *Physica*, **165C**(1989) A05.

POSITRON ANNIHILATION STUDY OF THE STRUCTURE AND CLUSTERS IN Fe-DOPED YBCO*

LIU LI-HUA^{a)} DONG CHENG^{b)} DENG DONG-MEI^{a)} CHEN ZHEN-PING^{a)} ZHANG JIN-CANG^{a)}

^{a)} College of Physics and Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453002, China)

^{b)} State Key Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 29 May 2000; revised manuscript received 6 November 2000)

ABSTRACT

A series of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0.5$) samples were prepared in air by the standard solid-state-reaction method. The crystal structures and physical properties have been studied by means of positron annihilation technology (PAT), scan electronic microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Oxygen contents of the samples were determined by a volumetric method. The results of PAT show that the short lifetime component τ_1 and long lifetime component τ_2 are all changed anomalously between $x = 0.12$ and 0.15 where the compounds undergo the orthorhombic-tetragonal (O-T) phase transition. In addition, the grain size of the sample with $x = 0.15$ is much larger than that of samples with $x < 0.15$. Based on the experimental results, we obtain the following conclusions. The positron can be used as a sensitive probe for O-T phase transition in this system. When $x > 0.15$, the doped Fe atoms and incoming oxygens tend to associate into clusters rather than to randomly distribute over the crystal lattice. The cluster behavior is in agreement with the results of theory and other experimental results.

Keywords: Fe-doped YBCO, high- T_c superconductivity, positron annihilation, structural phase transition

PACC: 7407V, 7870B, 8130

* Project supported by the Special Foundation for Major State Basic Research Project of China (Grant No. NKBRSF-G 19990646) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874017).