

磁性离子 Fe 和 Ni 替代 YBCO 体系的结构特征 和载流子局域化*

李平林¹⁾ 张金仓¹⁾ 曹桂新¹⁾ 邓冬梅¹⁾ 刘丽华²⁾ 董成²⁾ 敬超¹⁾ 曹世勋¹⁾

¹⁾上海大学物理系, 上海 200436)

²⁾中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 7 月 28 日收到修改稿)

为阐明磁性离子在不同替代位置对 YBCO 体系超导电性的影响机制, 利用正电子湮没及相关实验手段结合数值模拟, 系统研究了 Fe 和 Ni 掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系. 结果表明, Fe 和 Ni 离子在替代过程中均以离子团簇的形式进入晶格. 当离子进入 CuO_2 面时, 由于团簇改变了周围的电子结构, 造成电子的局域化, 并直接影响了电子对的配对和输运, 因而强烈抑制了体系的超导电性. 而当掺杂离子进入 Cu-O 链区时, 它们同样通过团簇的形式改变周围的电子结构, 并抑制空穴载流子的产生及其向 CuO_2 面区域的有效转移, 造成载流子的局域化, 弱化了载流子库的功能. 然而由于它们仅间接影响了超导电子对的配对和输运, 因此对超导电性的抑制较弱. 实验结果同时显示, 磁性离子 Fe 和 Ni 在两种 Cu 位置的替代对超导电性的抑制与其离子本身的磁性无直接关联.

关键词: YBCO 超导体, 磁性离子替代, 正电子湮没, 数值模拟

PACC: 7400, 7430J, 7127

1. 引言

在铜氧化物超导体中, 由于 YBCO 体系在结构上具有完整的 CuO_2 面和 Cu-O 链结构^[1-3], 因而成为高 T_c 超导体的典型代表和理想的研究对象. 高温超导体发现以来, 元素替代作为一种行之有效的手段始终发挥着重要作用^[4]. 就 Cu 位替代而言, 典型的替代元素有 Fe, Co, Al, Ni 和 Zn 等. 在这些元素中, 磁性离子 Fe 和 Ni 具有特殊意义. 首先, 按照磁拆对效应, 磁性离子掺杂对 T_c 的抑制应该是非常强的. 然而实验证明, Fe 和 Ni 替代时对 T_c 的抑制却不及非磁性离子 Zn 显著^[5,6], 这一特征显然与常规超导体的磁拆对理论不完全一致. 第二, Fe 和 Ni 掺杂对超导电性抑制方式具有明显的差异. 两者虽然均为磁性离子, 在同样的替代含量下对 T_c 的抑制不同, 即小替代量时 Ni 对 T_c 的抑制要强于 Fe, 而替代量增大时 Fe 则强于 Ni. 第三, 就替代位置而言, Fe

主要替代 Cu-O 链上的 Cu 离子, 而 Ni 替代主要位于 CuO_2 面上. 为了明确两者在 YBCO 体系中的替代行为, 在高温超导体发现早期, Xiao 等就测量了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}; x = 0.1$) 等的磁化率, 并通过计算表明, Fe 和 Ni 替代引入的局域原子磁矩分别为 3.29—3.61 和 1.40—2.05 μ_B . 据此他们曾提出 Fe 和 Ni 可能是通过对电子对的磁性杂质散射而抑制了 T_c ^[7]. 然而, 近年来许多实验结果对这种散射机制提出了挑战^[6], 认为磁性杂质散射不应是 Fe 和 Ni 抑制 T_c 的根本原因. 即无论是与 Zn 替代对 T_c 抑制的比较, 还是引入局域磁矩导致磁散射机制问题, 多种迹象表明, 以前解释 Fe, Ni 替代中一些关键问题的实验证据尚不够充分. 另外, 磁性离子替代的占位问题有些已经比较明确, 有些则一直处于争论之中. 例如, 穆斯堡尔谱^[8-10]、中子衍射^[8,11]、x 射线衍射^[12,13]、热重分析^[8]等实验已经证明, 少量掺杂时, Fe 离子主要进入了 Cu-O 链上的 Cu (1) 位, 并且伴随 O-T 相变和氧含量增加, 随着替代

* 国家自然科学基金(批准号: 10274049)、上海市教育委员会科技发展基金(批准号: 01A16, 02AK42)和上海市教育委员会重点学科建设项目资助的课题.

量增大,部分离子进入 $\text{Cu}(2)$ 位. 对 Ni 掺杂的占位问题则一直存在争议,早期一般认为, Ni 主要占据 CuO_2 面上的 $\text{Cu}(2)$ 位. 然而,近年来,由于诸多实验结果互不一致,使得问题变得更为复杂. 根据正电子寿命谱和 x 射线衍射实验,并结合其他实验结果^[8-14],最近的研究结论认为, Ni 并非简单地占据 $\text{Cu}(2)$ 位或 $\text{Cu}(1)$ 位,随替代含量的变化而发生占位的转移. 小替代含量时, Ni 主要占据 $\text{Cu}(2)$ 位,随替代含量的增加,出现部分 Ni 向 $\text{Cu}(1)$ 位转移,进一步增大替代量 ($x \geq 0.2$),则部分 Ni 在 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 位之间随机分布,部分可能形成杂相^[15].

关于 $\text{Cu}(1)$ 和 $\text{Cu}(2)$ 位的作用,目前比较一致的观点认为,由于 CuO_2 面上分布着巡游载流子,因而对超导电性起着决定性作用^[16-19],如果替代元素进入 CuO_2 平面,即使少量掺杂对 T_c 的影响也比较显著. 一般而言, +2 价离子掺杂时容易进入该区^[20]; 而 +3 价离子掺杂时则容易进入 Cu-O 链区^[8,12],因 Cu-O 链在铜氧化物超导体中起着载流子库的作用,间接参与了超导过程^[21],因而在库层区作少量元素替代对 T_c 影响较小,随着替代量的增加,掺杂离子改变了其周围的电子结构,抑制了载流子的产生,进一步弱化了载流子库的功能,对 T_c 的影响逐渐增强. 为了澄清磁性离子在不同替代位置对超导电性影响的物理机制,我们利用正电子湮没及相关实验手段对 YBCO 体系进行了系统研究. 正电子湮没技术 (PAT) 作为材料电子结构、微观缺陷和相变等有效而灵敏的探针,目前已被广泛应用于固体材料电子结构及微缺陷等方面的研究,在金属、合金、半导体以及超导体等领域都取得了许多研究成果^[22-26]. 如果对材料晶格结构已有较细致的了解,则可利用正电子寿命谱进行局域电子密度分析. 目前, PAT 已被广泛应用于高温超导机理的研究中,发挥着不可替代的独特作用,在理论和实验方面已经取得了许多令人鼓舞的进展^[27-29],为高温超导机理的研究提供了许多重要实验证据,同时也为 PAT 用于高温超导研究奠定了重要基础^[30-34].

本文报告了作者对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}; x = 0-0.5$) 多晶样品的系统研究. 为了说明在 YBCO 体系中作 Cu 位替代时离子进入晶格的方式,我们用数值模拟方法计算了掺杂引起的缺陷能和每个离子的平均结合能. 结果表明, Fe, Ni 在替代过程中往往形成不同结构的离子团簇,这些团簇改变了

周围晶格的电子结构,导致了电荷载流子的局域化,进而抑制了体系的超导电性. 当离子进入 CuO_2 面占据 $\text{Cu}(2)$ 位时,它们形成的团簇使载流子配对和输运受到直接影响,因而导致 T_c 急剧下降. 而离子进入 Cu-O 链占据 $\text{Cu}(1)$ 位,其团簇造成空穴的局域化破坏了载流子库的功能,限制了载流子向导电层 CuO_2 面的转移,但因没能直接影响超导载流子的配对及输运,对 T_c 的抑制较弱. 另外,实验结果表明,磁性离子 Fe 和 Ni 替代对 YBCO 体系超导电性的抑制与其离子的磁性并无直接关联,计算结果与正电子实验有着很好的一致性.

2. 实验与数值模拟

实验所用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}; x = 0-0.5$) 样品采用固态反应法制备. 将分析纯的 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO , Fe_2O_3 和 Ni_2O_3 粉末原料精确配比,经充分研磨混合,在 900°C 空气中预烧 12 h,再经研磨、压片,置于 920°C 下烧结 24 h,然后自然降至室温. 基于正电子实验的灵敏性,为确保各样品之间的可比性,减少实验结果可能的离散性,所有不同替代含量的样品均同炉烧结. 超导转变温度 T_c 采用标准四引线技术,电压测量采用 HP3457A 数字电压表,测试精度为 10^{-7}V . x 射线衍射 (XRD) 测量采用日本理学公司产 D/max-II B 型 x 射线衍射仪. 正电子寿命谱测量采用美国 ORTEC-100U 快快符合寿命系统, ^{22}Na 源用 Mylar 膜密封后置于几何尺寸为 $\phi 13\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的两样品之间,采用 Pilot-U 型塑料闪烁体探头,用 ^{60}Co 测得该系统的时间分辨率优于 220 ps,每个谱积分包含 10^6 以上的湮没事件,以保证足够的统计精度. 寿命谱采用 Positron-fit-extended 程序进行两分量解谱,拟合方差在 1.0—1.1 之间,实验环境温度为 $283 \pm 1\text{K}$. x 射线结构分析结果表明,未掺杂样品具有良好的 Y-123 单相结构,随着替代含量的增加, Ni 掺杂样品在 0.20 时有微量杂相出现,而 Fe 掺杂样品在实验范围内未出现杂相,说明样品质量具有很高的可靠性.

数值模拟方法用于计算不同缺陷的总能量及其每个离子的平均结合能,计算方法以 Born 模型为基础,并考虑到晶格间离子相互作用的最小能量原理. 用有效势代表原子间的作用力,其表达式为^[35]

$$\Phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left\{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right\} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

式中 Φ_{ij} 为第 i 和第 j 个离子之间的有效势, Z_i 和 Z_j 为离子价态, r_{ij} 为两个离子之间的距离, A_{ij} , C_{ij} 和 ρ_{ij} 均为相关的常数. (1) 式等号右端第一项表示长程库仑相互作用, 其余两项分别为屏蔽和近距修正. 从价态考虑, 离子之间的配位是保持电荷平衡的要求, 因而每个离子团簇应该是电中性的. 这类中性离子团簇可以表现为几种不同的结构, 图 1 所示为 Cu-O 链区 (a) (b) 两种典型的离子团簇, 而图 2 所示为 CuO_2 面上 (a) (b) 两种典型的离子团簇. 从图

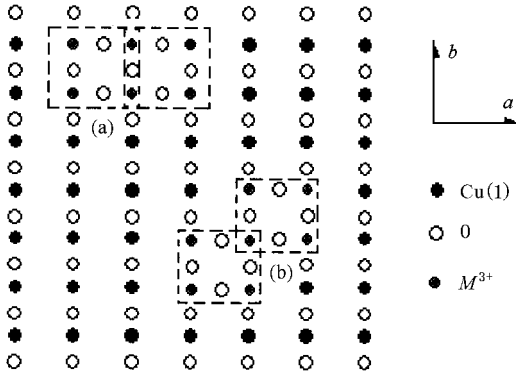


图 1 Fe^{3+} 和 Ni^{3+} 离子进入 Cu-O 链上的 Cu(1) 位并结合成离子团簇. 图中 (a) 共边双正方形的六离子团簇 (b) 共点双正方形的七离子团簇

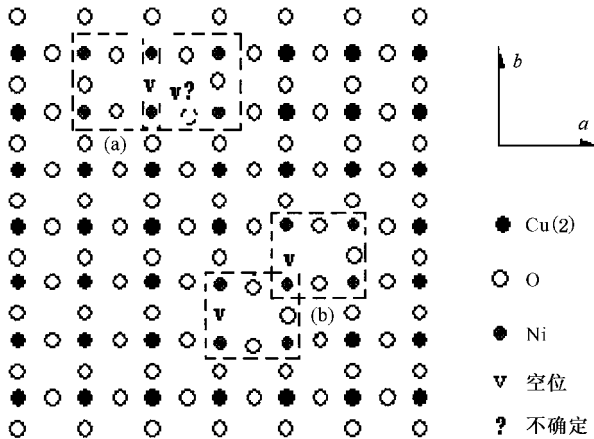


图 2 Ni^{2+} 离子进入 CuO_2 面上的 Cu(2) 位并结合成离子团簇. 图中 (a) 共边双正方形的六离子团簇 (b) 共点双正方形的七离子团簇

中可见 (a) 结构为六离子团簇, 其形状为共边的双正方形 (b) 结构为七离子团簇, 其形状为共点的双正方形. 由于在 Cu-O 链上的 Cu 离子为 +2 价, 在图 1 的 (a) 结构中, 掺杂六个 +3 价离子可将四个氧离子带进 Cu-O 链区, 我们将这种过程记为

$\{6M^{3+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$ (b) 结构的七个替代离子可带进四个氧离子, 记之为 $\{7M^{3+} \rightarrow 7\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$. 而在 CuO_2 面上的 Cu 离子为 +2.25 价^[36], 加之氧空穴的存在^[37-39], 这两种因素共同影响决定了 CuO_2 面上氧离子将减少, 即每掺杂四个 +2 价的 Ni 离子可将一个氧离子排出 CuO_2 面, 如图 2 的结构所示, 记之为 $\{4\text{Ni}^{2+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$. 而 (a) 结构中的六个掺杂离子可能将一个或者两个氧离子排出 CuO_2 面, 记为 $\{6\text{Ni}^{2+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$ 及 $\{6\text{Ni}^{2+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2.25+} - 2\text{O}^{2-}\}$. 对于 (b) 结构而言, 七个掺杂离子将两个氧离子挤出 CuO_2 面, 记为 $\{7\text{Ni}^{2+} \rightarrow 7\text{Cu}^{2.25+} - 2\text{O}^{2-}\}$. 我们把每个掺杂离子以及进出氧离子的位置均视为一个缺陷, 则最简单的中性离子团为两离子团簇形式. 在这种两离子团簇内, 两个 +3 价离子则可以带进一个氧离子, 其结构为 $M^{3+} - \text{O}^{2-} - M^{3+}$, 离子团簇的结合能可以表示为

$$E_{\text{bind}} = E_{b1}(2M \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}) - 2E_{b2}(M \rightarrow \text{Cu}) - E_{b3}(\text{O}). \quad (2)$$

(2) 式等号右端三项 E_{b1} , E_{b2} 和 E_{b3} 均为能量值, 由

$E = \sum \Phi_{ij}$ 求得, 第一项为总的离子团簇 (缺陷) 能, 其余两项分别为孤立掺杂离子能量以及孤立的氧离子能量, 而四离子团簇、六离子团簇、七离子团簇的双四方等形式的结合能均有类似的表达式. 对于 +2 价的掺杂离子而言, 要在 CuO_2 面上排出一个氧离子, 则至少需要四个离子, 即四离子需要结合成团簇. 其结合能与上式类似,

$$E_{\text{bind}} = E_{b1}(4\text{Ni} \rightarrow 4\text{Cu} - \text{O}) - 4E_{b2}(\text{Ni} \rightarrow \text{Cu}) + E_{b3}(\text{O}). \quad (3)$$

对于不同价态的掺杂离子, 其每个掺杂离子的平均结合能均为

$$E_{\text{bind}}^{\text{av}} = \frac{E_{\text{bind}}}{N}. \quad (4)$$

这里 N 是每个离子团簇内掺杂离子的数目. 关于 Fe 离子掺杂的计算结果列于表 1. 表 2 和表 3 为 Ni 离子掺杂分为 +2 价和 +3 价的计算结果. 表中的负值表示结合能. 从表中可以看到, +3 价离子进入 Cu-O 链区时以六离子团簇的平均结合能为最大, 而 +2 价离子进入 CuO_2 面时, 则以七离子团簇的平均结合能为最大. 按照固体理论, 离子之间的结合能越大就结合得越牢固, 其离子团簇形成的概率亦越大, 可知掺杂 +3 价离子倾向于形成六离子团簇, 而掺杂 +2 价离子则倾向于形成双正方形的七离子团簇.

表 1 Fe^{3+} 离子团簇在 Cu-O 链上的总缺陷能及其每个掺杂离子的平均结合能(负值表示结合能)

离子团簇的可能结构形式	总缺陷能/eV	平均结合能/eV
两离子团簇 $\{2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-}\}$	-62.68	-2.90
四离子团簇(共线型) $\{4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-123.27	-2.57
四离子团簇(正方形) $\{4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-124.62	-2.89
四离子团簇(Z字形) $\{4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-121.25	-2.10
六离子团簇(共边双正方形) $\{6\text{Fe}^{3+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$	-207.47	-3.19
七离子团簇(共点双正方形) $\{7\text{Fe}^{3+} \rightarrow 7\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$	-227.71	-3.02

表 2 Ni^{2+} 离子团簇在 CuO_2 面上的总缺陷能及其每个离子的平均结合能(负值表示结合能)

离子团簇的可能结构形式	总缺陷能/eV	平均结合能/eV
两离子团簇 $\{2\text{Ni}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^{2.25+}\}$	-30.37	-1.60
四离子团簇(共线型) $\{4\text{Ni}^{2+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$	-59.76	-1.25
四离子团簇(正方形) $\{4\text{Ni}^{2+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$	-60.49	-1.59
四离子团簇(Z字形) $\{4\text{Ni}^{2+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$	-59.25	-1.23
六离子团簇(共边双正方形) $\{6\text{Ni}^{2+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2.25+} - 2\text{O}^{2-}\}$	-95.43	-1.61
六离子团簇(共点双正方形) $\{6\text{Ni}^{2+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2.25+} - \text{O}^{2-}\}$	-104.98	-1.73
七离子团簇(共点双正方形) $\{7\text{Ni}^{2+} \rightarrow 7\text{Cu}^{2.25+} - 2\text{O}^{2-}\}$	-118.72	-1.77

表 3 Ni^{3+} 离子团簇在 Cu-O 链上的总缺陷能及其每个离子的平均结合能(负值表示结合能)

离子团簇的可能结构形式	总缺陷能/eV	平均结合能/eV
两离子团簇 $\{2\text{Ni}^{3+} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-}\}$	-50.98	-2.77
四离子团簇(共线型) $\{4\text{Ni}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-100.34	-2.35
四离子团簇(正方形) $\{4\text{Ni}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-101.87	-2.74
四离子团簇(Z字形) $\{4\text{Ni}^{3+} \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 2\text{O}^{2-}\}$	-99.19	-2.02
六离子团簇(共边双正方形) $\{6\text{Ni}^{3+} \rightarrow 6\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$	-167.66	-2.83
七离子团簇(共点双正方形) $\{7\text{Ni}^{3+} \rightarrow 7\text{Cu}^{2+} + 4\text{O}^{2-}\}$	-188.13	-2.79

3. 结果及讨论

3.1. 样品的超导电性和结构特征

我们运用最小二乘法对 XRD 粉末样品资料进行了分析,计算了晶格参数 a 和 b 随替代含量 x 的变化,结果示于图 3 和图 4 中.从图中可以看到,对 Fe 掺杂样品而言,其晶体结构在 $x = 0.15$ 附近发生 O-T 相变,而 Ni 掺杂样品的晶格参数随替代含量增加虽然有所变化,但在实验所及的替代范围内一直未发生 O-T 相变,变化主要表现在 $x = 0.20$ 之前, a , b 有明显相互靠近的趋势,其后基本不变.早期 Ni 替代的有关实验也表现出同样特征^[5].诸多实验和分析表明,O-T 相变主要是由于替代元素进入了 Cu-

O 链区域,并带进了额外的氧离子所致^[8,12].在 Fe 掺杂的样品中,其晶格参数 a , b 的变化以及含氧量随替代量增加等现象均符合这一特征.由此可知,Fe 离子可能主要进入了 Cu-O 链上的 Cu(1)位.而 Ni 掺杂样品的占位问题则要复杂得多.在替代过程,Ni 并非简单地占据 Cu(1)位或者 Cu(2)位,而是随着替代含量的变化发生占位转移.根据正电子湮没和 x 射线衍射实验,并结合前人的穆斯堡尔谱^[8-10]、中子衍射^[8,11]、热重分析^[8]等实验结果,经研究认为,在小量替代时 Ni 主要占据 Cu(2)位,随替代含量的增加,出现部分 Ni 向 Cu(1)位转移,进一步增大 Ni 替代含量($x \geq 0.2$)则出现部分 Ni 在 Cu(1)和 Cu(2)位之间随机分布,并伴随有杂相出现^[15].

图 5 所示为 Fe 和 Ni 掺杂 YBCO 体系的 T_c 与替代量 x 的变化关系.从图 5 可见,未掺杂样品的 T_c

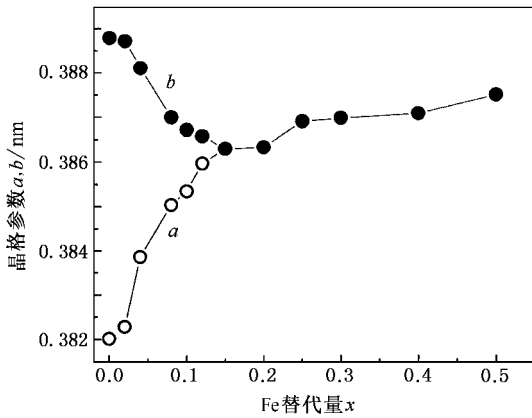


图3 YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7-δ}体系中晶格参数 *a*, *b* 随 Fe 替代量 *x* 的变化

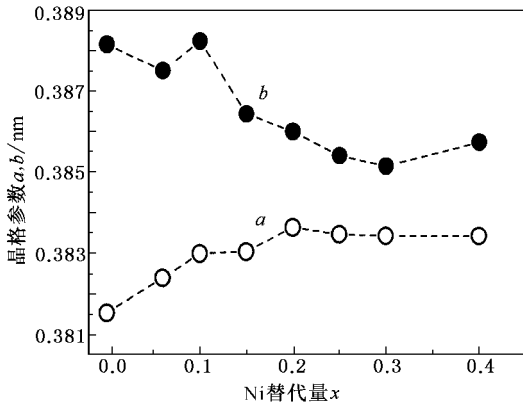


图4 YBa₂Cu_{3-x}Ni_xO_{7-δ}体系中晶格参数 *a*, *b* 随 Ni 替代量 *x* 的变化

为 91.5 K. 当 Fe 少量替代 Cu 时, T_c 变化较小, $x = 0-0.08$, T_c 仅仅从 91.5 K 下降到 81 K 左右, 表明 Fe 离子仅仅进入 Cu-O 链区; $x = 0.08$ 之后 T_c 下降加快, 这一特征表明在替代量增大时, 一部分 Fe 离子从 Cu-O 链转移到了 CuO₂ 面. 而 Ni 替代样品则形成鲜明对照, Ni 少量掺杂即强烈抑制了 T_c , $x = 0-0.05$ 时, T_c 迅速从 91.5 K 下降到 60 K 左右; $x > 0.05$ 之后, T_c 下降则逐渐减缓, 这一特征表明, 随替代量增大, Ni 离子进入 CuO₂ 面的比例逐渐减少, 进入 Cu-O 链的比例则逐渐增加.

3.2. 正电子实验的主要结果

正电子寿命谱测量结果显示, 对 Fe 掺杂样品的短寿命参数 τ_1 值在 187—201 ps, 长寿命参数 τ_2 保持在 485—540 ps, 而 I_1 为 84.51%—87.21%. 对于 Ni

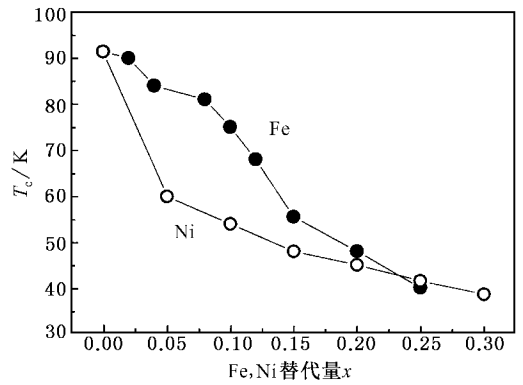


图5 YBa₂Cu_{3-x}(Fe,Ni)_xO_{7-δ}体系中样品超导转变温度 T_c 随替代量 *x* 的变化

掺杂样品的短寿命参数 τ_1 值在 183—200 ps, 长寿命参数 τ_2 为 450—550 ps, 而 I_1 为 85.3%—93.0%. 这些结果与其他研究者在 YBCO 体系中测得的正电子寿命值一致^[7]. 按照两态俘获模型^[40,41], 正电子在固体材料内的湮没过程分为自由态的本征湮没和缺陷态的俘获湮没. 前者湮没率的倒数即为短寿命参数 τ_1 , 其强度 I_1 为自由湮没计数占总计数的比率, τ_1 主要反映正电子在完整晶格点阵中的湮没过程, 可探测材料内部微观结构的电子分布. 后者的湮没率倒数即为长寿命参数 τ_2 , 相应的强度为 $I_2 = 1 - I_1$, 它主要反映材料内部存在的空位、空位团、微孔洞和位错等缺陷对正电子的俘获过程, τ_2 的变化特征反映出样品的本征结构. 平均湮没率 τ_m 可以表示为

$$\tau_m = \tau_1 \times I_1 + \tau_2 \times I_2. \quad (5)$$

τ_m 反比于湮没区域的局域电子密度 n_e . 由此我们可以获得体系局域电子密度 n_e 分布的变化信息. Fe 和 Ni 替代样品的局域电子密度 n_e 随替代含量 x 的变化关系示于图 6. 从图 6 中可以看到, Fe 替代样品的 n_e 随 x 增大总体呈下降趋势. $x = 0.05$ 之前 n_e 急剧减小, 在 $x = 0.05-0.15$ 之间 n_e 出现振荡, 并在 $x = 0.10$ 点达到极小值, 此后略有上升, 在 O-T 相变 ($x = 0.15$) 之前总体下降较快, 而后直至 $x = 0.50$ 曲线则比较平坦. Ni 替代情况则相反, 其局域电子密度 n_e 在 $x \leq 0.05$ 时迅速上升, 而后上升趋势平缓, 在 $x = 0.15$ 时达到极大值, $x = 0.15-0.25$ 之间表现为小幅下降, 随后再次缓慢上升并趋于饱和, 但就整体而言, n_e 随着 x 的增大而上升. 对未掺杂 Y-123 体系的正电子湮没研究表明, 正电子在氧缺陷区域湮

没率较高^[22],因而在 Cu-O 链区域正电子密度分布最大,对该区的 Cu(1)位进行元素替代时,正电子密度分布将发生转移,一部分正电子转移到 CuO₂面上湮没.另外,若在未掺杂样品的 Cu-O 链区域引入一个氧离子 O²⁻,则需要吸引两个电子,自然多出两个空穴,其中一个被 Cu 离子吸收,使铜离子由一价变为二价,剩下的一个有一半滞留在载流子库中,另外一半转移到 CuO₂面,总体结果是 CuO₂面上的价电子密度小于 Cu-O 链区域.因而掺杂离子进入 Cu-O 链区时往往引起实验所检测到的 n_e 下降.与此相反,进入 CuO₂面的掺杂离子平均价态低于 Cu 离子 0.25 价,即使氧的价态不变,掺杂离子失去的价电子已经相应较少,即可造成掺杂离子团簇内平均价电子密度高于 CuO₂面区域,而且掺杂离子很可能使氧离子上的空穴减少,这就更有利于掺杂离子团簇内价电子密度的提高.有关计算结果显示,正电子与价电子的湮没概率约为 90%,而与原子实内电子的湮没概率仅为 10% 左右^[42,43],因此,一旦掺杂离子进入 CuO₂面并形成离子团簇,正电子检测到的 n_e 将表现出上升趋势.这一结论也适用于 +3 价掺杂离子团簇情形,只是这种团簇内的价电子密度有所降低,正电子检测到的 n_e 自然表现出下降趋势.如果掺杂离子在两个 Cu 位上均有分布,则局域电子密度 n_e 显示出受两种因素共同影响的特征.

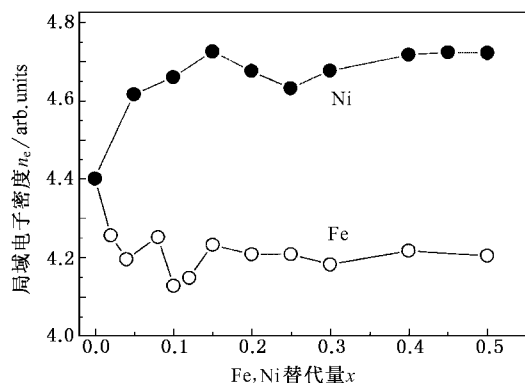


图 6 局域电子密度 n_e 与 Fe 和 Ni 替代量 x 的关系

3.3. 磁性杂质的散射机制

关于磁性离子 Fe 和 Ni 等掺杂对超导电性抑制问题, Xiao 等^[7]曾提出磁性杂质的散射机制.而 Kuo 等^[6]的实验结果则表明,在 YBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-δ} ($M = \text{Zn, Ni}$) 体系中, Zn 对 T_c 的抑制率为 $dT_c(\text{Zn})/dx =$

-1200 K . 在本实验中,磁性离子 Fe 和 Ni 在 $x \leq 0.25$ 时对 T_c 的平均抑制率基本相同,约为 $dT_c(\text{Fe, Ni})/dx = -204 \text{ K}$, Fe 的最大抑制率出现在 $x = 0.08-0.15$ 之间,数值约为 $dT_c(\text{Fe})/dx = -364.3 \text{ K}$. 而 Ni 的最大抑制率出现在 $x = 0-0.05$ 之间,数值约为 $dT_c(\text{Ni})/dx = -620 \text{ K}$. 在 $x = 0.25$ 后, Ni 掺杂样品杂相较多,再与 Fe 掺杂样品进行比较失去明确意义.从实验结果来看, Ni 对 T_c 的抑制远强于 Fe. 由上所述可知, Fe 和 Ni 替代引入的局域原子磁矩分别为 $3.29-3.61$ 和 $1.40-2.05 \mu_B$ ^[7]. 如果离子的磁性对超导电性有影响, Fe 对 T_c 的影响应强于 Ni, 显然与本实验结果相悖. 就磁性和非磁性离子而论,非磁性离子 Zn 对 T_c 的抑制不仅强于 Ni, 而且更强于 Fe. 另外, Zn 和 Ni 在 BSCCO 体系中掺杂对 T_c 的抑制基本相同,抑制率均为 $dT_c(\text{Zn, Ni})/dx \approx -800 \text{ K}$, 即它们对超导电性的抑制并无磁性和非磁性之差别. 两者在正常态的剩余电阻 R_m 随替代含量 x 变化率分别为 $dR_m(\text{Zn})/dx = 20$ 和 $dR_m(\text{Ni})/dx = 15$, 表明非磁性的 Zn 对于电子的散射比磁性的 Ni 更强^[6]. 在常规超导体中, T_c 对磁性杂质非常敏感,即使 1% 的掺杂也会明显抑制 T_c . Abrikosov 和 Gorkov 等^[44]用导电电子自旋耦合的交换作用解释了这种现象,在 BCS 理论框架下, Cooper 对中两个电子表现为 $\{+K \uparrow, -K \downarrow\}$, 由于磁性杂质改变电子取向,即拆散了原来耦合在一起的电子对,从而导致 T_c 下降. 从以上简单的分析可见,非磁性离子 Zn 不仅对正常态的电子散射强于磁性的 Ni, 而且在 YBCO 体系中,对 T_c 的抑制也强于磁性离子 Ni 和 Fe, 而在 BSCCO 体系中对 T_c 的抑制又无磁性和非磁性之差别. 诸多现象表明, Fe 和 Ni 离子掺杂对 T_c 的抑制与它们的磁性并无直接关联. 可能是由于各离子随掺杂量的变化,在 CuO₂ 面和 Cu-O 链上所形成的离子团簇改变了周围的电子结构,造成载流子的局域化,从而抑制了体系超导电性.

3.4. Fe 和 Ni 掺杂对 YBCO 体系超导电性的抑制与载流子局域化

由图 6 可知,在 Fe 替代情形下,局域电子密度 n_e 整体上随替代含量增加而趋于下降. 从价态考虑, Fe 表现为 +3 价,替代时主要进入 Cu-O 链区的 Cu(1) 位,高于原位上 Cu²⁺ 的价态,由于电荷平衡的需求, Fe 要有更高的氧配位,而单个离子却无法完

成配位过程. 按照上述模拟计算结果, Fe 离子掺杂时将形成六离子及其他形式的离子团簇, 同时在 Cu-O 链区带入一定数量的氧离子, 使得氧缺陷相应减少, 对正电子的俘获能力随之减弱, 造成本来在 Cu-O 链区湮没的正电子转移到 CuO₂ 面上. 而后的价电子密度低于前者, 因而表现出检测到的 n_e 整体上随替代含量增加而下降的趋势. 进入 Cu-O 链区的 Fe 离子对 T_c 抑制较弱, 这是由于 +3 价的 Fe 虽然带进氧离子, 却并不像在该区的铜氧配位那样能够产生出多余的空穴, 自然没有足够的空穴在库区和 CuO₂ 面之间分配, 即空穴载流子被 Fe 离子团簇所抑制, 束缚在 Cu-O 链上而形成局域化, 抑制了载流子向 CuO₂ 面区的有效转移, 进而抑制了体系的超导电性. 但 Cu-O 链上的离子团簇没有直接影响超导电子的配对和输运, 因而对超导电性抑制较弱. 值得注意的是, 在 $x = 0.08—0.15$ 之间, 局域电子密度 n_e 出现涨落, 这可能表明有部分 Fe 离子进入了 CuO₂ 面, 直接影响了超导电子的配对和输运, 故此对超导电性的抑制较强, 造成 T_c 快速下降.

在一般情况下, Ni 在化合物中表现为 +2 价或者 +3 价, 这就决定了 Ni 占位问题的复杂性. 在 Y-123 体系中, CuO₂ 面上 Cu 的价态平均为 +2.25, 而进入 CuO₂ 面的 Ni 离子可能为 +2 价, 较 Cu 的价态低. 无论是氧的价态保持不变, 还是氧离子上的空穴减少, 都将使替代后所形成的 Ni 离子团簇内价电子密度提高, 即高于 CuO₂ 面上的平均价电子密度. 而价电子容易和正电子湮没, 因此 Ni 离子一旦以团簇形式进入 CuO₂ 面, 正电子检测到的局域电子密度 n_e 即应该有所上升. 再者, 由于 +2 价离子对配位氧需求量减少, Ni 离子所形成的七离子及其他形式的离子团簇内会出现氧空位, 这些空位和 Cu-O 链区域的氧缺陷一样能够有效诱捕正电子, 这些正电子进入的离子团簇又是价电子密度较高的区域, 这种双重作用使得 n_e 急剧上升. 同时, 因为少量掺杂时 Ni 引入了 CuO₂ 面, 其离子团簇通过改变周围的电子结构, 造成电子的强局域化, 直接影响了电子对的配对和输运, 因而强烈抑制了超导电性, 造成 T_c 急剧下降. 随着掺杂量增加, 一部分 Ni 离子(按照 Cu(1) 和 Cu(2) 位的比例约为 1:2)以 +3 价态进入 Cu-O 链区域, 其所形成的离子团簇带进了多余的氧离子, 使得 Cu-O 链区的氧缺陷减少, 正电子检测到的 n_e 便有所下降. 其余的 Ni 离子(约为 2/3)仍然在 CuO₂ 面区

域, 造成 n_e 的上升. 两因素共同作用使 n_e 上升减缓. 这时由于进入 CuO₂ 面的 Ni 离子比例相应减少, 对 T_c 的抑制也就明显减弱. 随着 Ni 浓度的继续增加, 进入 Cu-O 链区域的离子比例继续增大, 部分 Ni 离子在 Cu(1) 和 Cu(2) 位随机分布, 部分 Ni 离子形成杂相, 这可能是造成后一阶段 n_e 变化的原因. 相应地, T_c 所受的抑制继续减弱.

综上所述可知, 磁性离子 Fe 和 Ni 在不同的 Cu 位替代时均以离子团簇进入晶格, 当离子进入 CuO₂ 面时, 由于离子团簇改变了周围的电子结构, 造成电子的局域化, 并且直接影响了电子对的配对和输运, 因而强烈抑制了体系的超导电性, 导致 T_c 迅速下降. 而当离子进入 Cu-O 链区时, 虽然也通过形成离子团簇改变了链区的电子结构, 抑制了空穴载流子的产生及向 CuO₂ 面上输送, 造成载流子的局域化, 并弱化了载流子库的功能, 但因并没有直接影响超导电子对的配对和输运, 对超导电性的抑制相应较弱.

4. 结 论

利用 PAT 及相关实验手段对 YBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-δ} ($M = \text{Fe}, \text{Ni}; x = 0—0.5$) 体系进行了系统研究. 为了明确离子掺杂进入晶格的情况, 我们运用数值模拟方法, 具体计算了 Fe, Ni 离子团簇的缺陷势以及每个替代离子的平均结合能. 结果显示, Fe 和 Ni 离子在替代过程中均以离子团簇的方式进入晶格, 其结构具有多种形式, 包括二、四、六和七离子团簇等. 一般而言, 进入 Cu-O 链区域的离子倾向于结合成六离子团簇, 而进入 CuO₂ 面的离子则倾向结合成七离子团簇. 当掺杂离子进入 CuO₂ 面时, 由于离子团簇改变了周围的电子结构, 造成电子的局域化, 并直接影响了电子对的配对和输运, 因而强烈抑制了样品的超导电性, 导致 T_c 迅速下降. 而当掺杂离子进入 Cu-O 链区时, 虽然也通过离子团簇改变了链区的电子结构, 抑制了空穴载流子的产生及向 CuO₂ 面区域的有效输送, 造成载流子的局域化, 弱化了载流子库的功能, 但因并没有直接影响超导电子对的配对和输运, 也就对超导电性的抑制较弱. 另外, 有关实验结果显示, 磁性离子 Fe 和 Ni 在两 Cu 位替代对超导电性的抑制与其离子本身的磁性无直接关联.

- [1] Francois M , Walker E , Jorda J L *et al* 1987 *Solid State Commun.* **63** 1149
- [2] Xiao G *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1446
- [3] Guo S Q , Wang F L , Zhou Y L *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 379
- [4] Zhang L W , Chen T G 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1906 (in Chinese)
[张留婉、陈廷国 1998 物理学报 **47** 1906]
- [5] Ginsberg D M 1990 *Physical Properties of High Temperature Superconductors* (II) (Singapore :World Scientific) pp538—569
- [6] Kuo Y K , Schneider C W , Skove M J *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6201
- [7] Xiao G , Streitz F H , Gavrin A *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **35** 8782
- [8] Tarascon J M , Arboux P B , Miceli P F *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7458
- [9] Tamaki T , Komai T , Ito A *et al* 1987 *Solid State Commun.* **65** 43
- [10] Saitovitch B , Azevedo I S , Scorzelli R B *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7697
- [11] Bordet P , Hodeau J L , Stroble P *et al* 1988 *Solid State Commun.* **66** 435
- [12] Horland R S , Geballe T H , Laderman S S *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 9017
- [13] Bringley J F , Chen T M , Aaverill B *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 2432
- [14] Bridges F , Boyce J B , Claesson T *et al* 1990 *Phys. Rev. B* **42** 2137
- [15] Li P L , Cao G X , Deng D M *et al* 2003 *Chin. J. Low. Temp. Phys.* **25** 81 (in Chinese) [李平林、曹桂新、邓冬梅等 2003 低温物理学报 **25** 81]
- [16] Takagi H 2000 *Physica C* **341** – **348** 3
- [17] Guo W , Han R S 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 582
- [18] MacDonald A H 2001 *Nature* **414** 409
- [19] Capone M , Fabrizio M , Castellani C *et al* 2002 *Science* **296** 2364
- [20] Tarascon J M *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **36** 8393
- [21] Jean Y C , Sunder C S , Bharathi A *et al* 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1593
- [22] Jorgensen J D 1991 *Phys. Today* **44** 34
- [23] Santora A , Miraglia S , Beech F *et al* 1987 *Mater. Res. Bull.* **22** 1007
- [24] Nagel C , Ratzke K , Schmidtke E *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **60** 9212
- [25] Somoza A , Dupasquier A , Polmear I J *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 14454
- [26] Zhang J C , Liu F Q , Cheng G S *et al* 1995 *Phys. Lett. A* **201** 70
- [27] Zhang J C , Cao S X , Liu F Q *et al* 1993 *Phys. Rev. B* **48** 16830
- [28] Zhang J C , Liu L H , Dong C *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 54513
- [29] Li L J , Wang Z X , Wu J L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 844 (in Chinese) [李丽君、王作新、吴锦雷 1998 物理学报 **47** 844]
- [30] Udayan D , Sanyal D , Chaudhuri S *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14519
- [31] Liu L H , Dong C , Deng D M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 769 (in Chinese) [刘丽华、董成、邓冬梅等 2001 物理学报 **50** 769]
- [32] Chen Z P , Zhang J C , Cao G X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2150 (in Chinese) [陈镇平、张金仓、曹桂新等 2002 物理学报 **51** 2150]
- [33] Banerjee T , Viswanath R N , Kanjilal D *et al* 2000 *Solid State Commun.* **114** 655
- [34] Zhang J C , Liu L H , Dong C *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 54513
- [35] Islam M S , Ananthamohan C 1991 *Phys. Rev. B* **44** 9492
- [36] Gupta P R , Gupta M 1998 *Physica C* **305** 179
- [37] Li P C , Yang H S , Li Z Q *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 282
- [38] Haghighi H , Kaiser J H , Rayner S *et al* 1990 *J. Phys. : Cond. Matter* **2** 1911
- [39] Chakraborty B 1989 *Phys. Rev. B* **39** 215
- [40] Hautajarvi P 1983 *Positron Annihilation Technology* (Beijing : Science Press) p255 (in Chinese) [豪托贾维 P 1983 正电子湮没技术(中译本) 北京 科学出版社 第 255 页]
- [41] Brandt W , Reinheimer J 1971 *Phys. Lett. A* **35** 109
- [42] Jensen K O , Nieminen R M , Puska M J 1989 *J. Phys. : Cond. Matter* **1** 3727
- [43] Bharathi A , Sundar C S , Hariharan Y 1989 *J. Phys. : Cond. Matter* **1** 1467
- [44] Abrikosov A A , Gorkov L P 1961 *JETP* **12** 1234

Characteristics of structure and carrier localization in YBCO systems doped with magnetic ions Fe and Ni^{*}

Li Ping-Lin¹⁾ Zhang Jin-Cang¹⁾ Chao Gui-Xin¹⁾ Deng Dong-Mei¹⁾

Liu Li-Hua²⁾ Dong Cheng²⁾ Jing Chao¹⁾ Cao Shi-Xun¹⁾

¹⁾ (Department of Physics , Shanghai University , Shanghai 200436 , China)

²⁾ (Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 28 July 2003)

Abstract

To make clear the physical mechanism of substitution by the magnetic ions Fe and Ni in different sites in YBCO systems , the positron annihilation technology (PAT) and simulated calculations are utilized to systemically investigate the compounds $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}(\text{Fe/Ni})_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.0\text{—}0.5$). The results obtained show that the doping ions Fe and Ni form different kinds of ion clusters and enter the crystal lattice. When occupying Cu(2) sites in CuO_2 planes , the ions gather into double square and/or other clusters , which results in a strong electronic localization and would directly affect the pairing and transportation of carriers , so the superconductivity is suppressed dramatically. While ions substitution for Cu(1) through gathering hexamer and/or other clusters , this induces the localization of holes and weakens the function of carrier reservoir ; thus carriers cannot easily transfer to CuO_2 planes. However , in this case , the pairing and transportation of carriers are not affected directly , thus the superconductivity will be suppressed weakly. On the other hand , the present results indicate the suppression of superconductivity has no direct correlation with the magnetism of Fe and Ni ions itself.

Keywords : YBCO high- T_c superconductor , magnetic ion substitution , positron annihilation , simulated calculations

PACC : 7400 , 7430J , 7127

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10274049) , the Science and Technology Development Foundation of the Education Committee of Shanghai , China(Grant Nos.01A16 02AK42) , and the Shanghai Leading Academic Discipline Program ,China.