

高掺杂 Sn 对 Y-Ba-Cu-O 体系结构和性质的影响

张道元 王根苗 王玉霞 王 征 张裕恒

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1990 年 4 月 28 日收到

通过对高掺杂 Sn 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的穆斯堡尔谱测量, 确定了掺杂的 Sn 全部以 Sn^{4+} 离子形式存在. 多数占据 Ba, Y, Cu(2), 少量占据 Cu(1) 位置. Sn 含量 x 不同, 其在各个位置上的占有比例也不同. 超导电性测量表明, 该系列样品 T_c 大都在 77K 以上, Cu(2) 和 Y 位上的金属离子被替代对超导温度 T_c 影响不大, 为 Cu-O 面不是超导的主要原因提供了证据.

PACC: 7470V; 7680

一、引 言

利用各种金属离子去替代 Y-Ba-Cu-O 体系中的 Cu^{2+} 离子的研究工作已有不少文献报道^[1-5], 目的都在于借助各种实验手段的帮助搞清楚替代离子所处的具体位置, 局域结构对材料超导电性的影响, 从而去探索材料的超导机制^[6,7]. 有关这方面的研究, 掺杂离子的含量都较低, 一般不超过 Cu 含量的 15%. 本文将报道对高掺杂 Sn (Sn 含量高达 Cu 的 50%) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系 ($x = 0.1-1.5$) 所进行的穆斯堡尔谱, X 射线衍射和电性能测量结果, 给出 Sn 的价态和分布情况, 以及它们对超导电性的影响.

二、实 验 方 法

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ ($x = 0.1-1.5$) 系列样品是利用固相反应法制备的. 将分析纯的 BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 和 SnO_2 按一定比例混合均匀, 于 930°C 在空气中预烧 12h, 压成小片后再置于马福炉内在 950°C 保温 24h, 进行长时间的固相反应, 最后随炉冷却至 300°C 时取出. 电阻测量用标准四引线法, 所用数字电压表灵敏度为 $1 \times 10^{-8}\text{V}$, X 射线衍射是在 Ligakub/MAX- γ A 转靶 X 射线衍射仪上完成. 透射穆斯堡尔谱测量是利用 MS-500 型等加速谱仪在室温下进行. 所有放射源为 $^{119}\text{Sn}/\text{BaSO}_3$, 吸收体为直径 13mm, 厚 0.3mm 的薄片.

三、实验结果分析

图 1 给出 Y-Ba-Cu-Sn-O 系统零电阻温度 T_0 与 Sn 含量关系曲线. 可以看出, $x = 0.1-1.2$, T_0 都大于 77K. 少量 Sn 掺入后 ($x < 0.4$) T_0 不但不减小反而略有增加; 当 $x > 0.4$ 时, T_0 随 x 增大而缓慢下降; 当 x 超过 1.1 时 T_0 急剧下降. 图 2 为几个样品的 X 射线衍射谱. 当 $x = 0.1$ 时, 衍射谱基本上与标准的 123 相的谱相符, 只是在 2θ 为 29.7° 时有一个新的小峰出现. 这意味着在我们所采用的制备条件下, 含少量 Sn 的样品也是多相结构. 当 Sn 含量进一步增多时 ($x > 1.0$) $29^\circ-30^\circ$ 和 54.5° 的双峰强度随 x 的增大而发生逆转. 这些不同于 123 相的峰已被确定: 不是单个的氧化物, 如 SnO_2 , CuO , Y_2O_3 , BaO 等的峰, 也不是标准锡酸盐的峰, 可能是畸变的锡酸盐的峰.

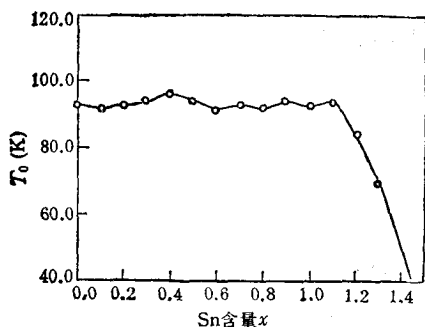


图 1 Y-Ba-Cu-Sn-O 体系超导零电阻温度 T_0 与 Sn 含量 x 之间的关系曲线

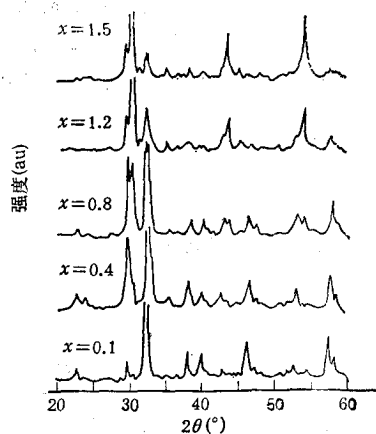


图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的 X 射线衍射图

图 3 为室温下测得的透射穆斯堡尔谱, 其中点为实验测量谱, 实线为计算机拟合曲线. 在拟合过程中, 采用高斯-牛顿法, 并假设每一单线谱是洛伦兹线. 拟合所得穆斯堡尔参数列于表 1.

从图 3 和表 1 不难看出, 每一个实验谱都包含着 4 套独立的亚谱, 其中 3 套为单线谱, 另一套为四极分裂的双峰谱. 这无疑告诉我们, 掺入的 Sn 在体系中占据 4 种不同的位置, 由于所有亚谱的同质异能移的绝对值都小于 1mm/s , 这表明体系中的 Sn 全以 Sn^{4+} 离子的形式存在. 从文献[8]知道, SnO_2 在穆斯堡尔谱上表现同质异能移为零、四极分裂很小的双峰. 而表 1 中双峰参数与其相差较大, 可见虽然在制样品时掺入的是 SnO_2 , 但是经过固相反应后, 体系中的 Sn 已不再以 SnO_2 的形式存在. 这一分析与 X 射线衍射结果是相符的.

为了确定体系中 Sn^{4+} 具体占据哪 4 种位置, 详细地分析表 1 中参数与 Y-Ba-Cu-O 体系结构的关系. 在单一的 123 相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中 Ba 离子有 10 个氧离子配位, 构成一个 14 面体, 但是在竖直方向有两个氧离子空位, 因而是一畸变的 14 面体, 具有非零

的电场梯度。而占据这种位置的 Sn^{4+} 离子在穆斯堡尔谱上将表现为四极分裂的双峰 (Sn^{4+} 的四极矩为 $0.08b$)。Y 离子与 8 个氧离子以近似立方体的形式配位。如果 Sn^{4+} 离子替代 Y 离子, 穆斯堡尔谱测量时将得到同质异能移约为 0.7mm/s 的单峰^[9]。Cu 离子有两种不同的位置, Cu(1) 与 4 个氧离子以平面正方形的形式配位, 而 Cu(2) 与 5 个氧离子配位, 构成一个四方锥。假如 Sn 离子占据这两种位置, 在穆斯堡尔谱上反应都为较小同质异能移 (一般绝对值小于 0.5mm/s) 的单峰, 这是因为从结构上 Cu(1) 和 Cu(2) 的配位情况较 Ba 和 Y 更接近于 SnO_2 的配位情况^[7]。将上面的分析与我们的实验结果相比, 可以认为, 亚谱 1, 2, 3 分别对应着 Y, Cu(1), Cu(2) 位的 Sn^{4+} , 而占据 Ba 离子位置上的 Sn^{4+} 则导致穆斯堡尔谱中四极分裂双峰的出现。

从表 1 还能发现, 尽管 Sn 含量的变化范围较大, 但占同种位置的各个 Sn^{4+} 离子的同质异能移几乎不变。这使我们坚信, 在体系中占同种位置的 Sn^{4+} 离子的局域电子态是相似的。相对来说占 Cu(1) 位的 Sn^{4+} 离子最少, 其相对比例大多不超过 10%, 而且随 x 的增大基本上单调减小, 处于 Cu(2) 位置上的 Sn^{4+} 离子的变化情况有所不同, 其相对比例在 (12—

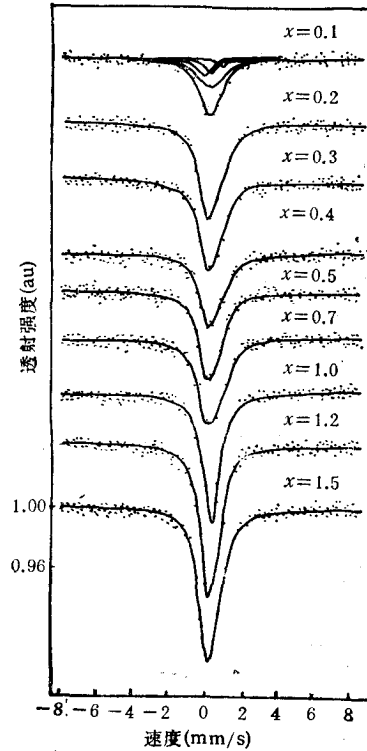


图 3 室温下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系的穆斯堡尔谱

表 1 计算机拟合所得 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{O}_{7-y}$ 体系的穆斯堡尔谱参数 (IS 为亚谱的同质异能移; QS 为四极分裂; HW 为半峰宽; A 表示亚谱的相对面积)

x	Cu(1)位			Cu(2)位			Y 位			Ba 位			
	IS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)
0.1	0.020	0.455	19.5	-0.201	0.499	24.4	0.707	0.350	7.1	-0.065	0.570	0.553	49.0
0.2	0.021	0.505	9.3	-0.197	0.488	18.8	0.696	0.484	25.9	-0.078	0.359	0.483	46.0
0.3	0.022	0.648	6.5	-0.196	0.490	23.9	0.731	0.461	24.5	0.105	0.398	0.441	44.7
0.4	0.017	0.548	10.2	-0.215	0.566	15.6	0.680	0.532	25.0	0.103	0.350	0.502	49.2
0.5	0.019	0.615	7.2	-0.213	0.612	16.7	0.713	0.489	22.7	0.094	0.331	0.455	53.4
0.6	0.022	0.653	7.2	-0.205	0.424	13.9	0.702	0.614	13.9	0.078	0.351	0.511	55.1
0.7	0.018	0.584	6.0	-0.207	0.562	12.7	0.721	0.576	24.9	0.068	0.362	0.459	56.3
0.8	0.019	0.557	6.6	-0.187	0.527	15.4	0.697	0.641	25.3	0.075	0.174	0.508	52.7
1.0	0.019	0.401	4.6	-0.207	0.536	15.7	0.710	0.573	19.2	0.078	0.137	0.432	60.4
1.2	0.019	0.451	4.3	-0.212	0.527	16.9	0.688	0.437	16.8	0.068	0.187	0.434	62.0
1.5	0.021	0.527	4.6	-0.204	0.632	17.2	0.696	0.510	16.0	0.079	0.219	0.483	62.2

25)% 之间变化。处于 Y 位的 Sn^{4+} 离子其相对比例随 x 的变化不如其它 Sn^{4+} 离子明显,一般都保持在 20% 左右,无论 x 值是多少,处于 Ba 位上的 Sn^{4+} 的相对比例基本上

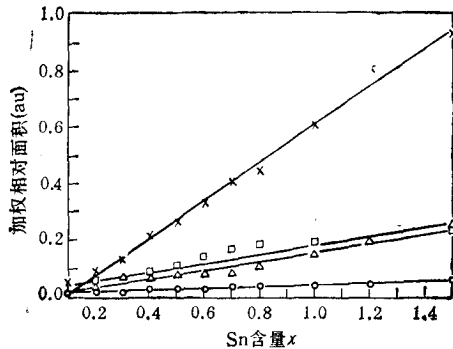


图4 Y-Ba-Cu-Sn-O 体系中 Sn 离占 Y, Ba, Cu(1), Cu(2) 位置的“加权相对面积”与 Sn 含量 x 变化的关系曲线 ○表示 Cu(1) 位; △表示 Cu(2) 位; □表示 Y 位; *表示 Ba 位

都超过 50%,而且随着 x 的增加而单调地增加,相反其所有四极分裂值则随 x 的增大而减小。从图 4 的加权相对面积来看(加权相对面积为相对面积与 Sn 含量 x 的积),占 Ba, Y, Cu(2) 三种位置的 Sn^{4+} 都随 x 的增大而明显增大。只有占 Cu(1) 位的 Sn^{4+} 离子不但数量少,而且随 x 的增大缓慢增加。当 $x = 1.0$ 时,占 Cu(1) 和 Cu(2) 位的 Sn^{4+} 离子的加权面积和为 0.203,这一结果与透射电子显微镜微区分析给出的 $x = 1.0$ 时有 0.2 个 Cu 被替代的结果是一致的^[10]。这从一个侧面证明我们的解谱分析是正确的。

虽然确定了 Sn 在体系中占据的具体位置,但由于体系具有多相结构,没有确定 Sn 到底进入了什么相。透射电子显微镜的微区分析表明:杂相中主要是 Ba 和 Sn,基本上没有 Cu 和 Y。由此可以推断,占 Y, Cu(1), Cu(2) 位的 Sn^{4+} 进入了 123 相,而占 Ba 位的 Sn^{4+} 可能部分处于杂相。比较零电阻测量, X 射线衍射和穆斯堡尔谱测量的结果,不难看出, T_0 基本上随 x 增加而缓慢减小,当 Sn 含量 $x > 1.1$ 时, T_0 迅速减小。很显然,这与占 Ba, Y, Cu(2) 位的 Sn^{4+} 离子的变化趋势不一样,但与占 Cu(1) 位的 Sn^{4+} 随 x 而缓慢增大的趋势有些类似。因此推断,占据 Cu(1) 位的 Sn^{4+} 离子导致了超导温度的变化,即随着 Cu(1) 位上的 Cu^{2+} 被 Sn^{4+} 逐渐替代, T_0 缓慢下降。这表明 Y-Ba-Cu-O 体系中, Cu—O 链对超导电性起主要作用。占 Y, Cu(2) 和 Ba 位的 Sn^{4+} 离子虽然数量较多,但其无论是增多还是减少,对 T_0 都没有什么影响。这从另一方面说明,替代 Y, Ba, Cu(2) 位上的 Y, Ba Cu(2) 离子对体系的超导作用不会带来多大的影响。占据 Ba 位的 Sn^{4+} 离子比例非常大,可以认为这有两方面的原因:一方面,部分 123 相中的 Ba 离子被 Sn^{4+} 替代,被替代的 Ba 离子参与杂相的形成;另一方面,部分 Sn^{4+} 可能直接进入杂相,与 Ba 离子形成畸变的 BaSnO_3 相。这两种 Sn^{4+} 在穆斯堡尔谱上很难区分。由双峰谱的四极分裂随 x 的增大而减小的事实表明:掺入的 Sn 中大多数 Sn 进入畸变的 BaSnO_3 相。真正进入 123 相的很少。Sn 掺入的越多,形成的畸变的 BaSnO_3 相的对称性越好。这就是 QS 减小的原因。值得指出的是,虽然从名义上掺入很多的 Sn (Sn 含量高达 Cu 含量的 50%),实际上绝大多数 Sn 进入了杂相,形成了畸变的 BaSnO_3 相(该相对于超导电性没有什么影响)。真正进入 123 相的 Sn 只占很少一部分,而这很少的一部分中,又只有少量替代了 Cu(1) 位上的 Cu^{2+} 的 Sn^{4+} 对超导电性有影响。

四、结 论

1. 在我们制备条件下掺入 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ 体系中的 Sn, 以 Sn^{4+} , 但不是以 SnO_2

的形式存在。Sn⁴⁺ 离子分别占据 Ba, Y, Cu(1), Cu(2) 四种位置。占 Ba 位的 Sn⁴⁺ 离子最多, 其次是 Y, Cu(2), 占 Cu(1) 位的 Sn⁴⁺ 离子最少。

2. 占据 Y, Ba, Cu(2) 位的 Sn⁴⁺ 离子数量很多, 但对 T_0 没有什么影响。占 Cu(1) 位的 Sn⁴⁺ 是引起 T_0 下降的主要原因。也就是说 Y-Ba-Cu-O 体系中 Cu(1) 位的 Cu—O 链而不是 Cu(2) 位的 Cu—O 面对超导电性起至关重要的作用, Y, Ba, Cu(2) 位上的 Y, Ba 和 Cu 离子可以部分被替代而不影响零电阻温度 T_0 。

3. 虽然表观上掺入的 Sn 很多, 实际上大多数 Sn 与被替代的 Ba 离子形成了畸变的杂相。Sn 含量越高, 杂相的畸变性越小。但该杂相对 T_0 没有什么影响, 另一方面, 真正进入 123 超导相的 Sn 不但很少, 而且只有进入 Cu(1) 的 Sn⁴⁺ 才使 T_0 减小, 故而对于 $x < 1.1$ 的所有样品仍具有 77K 以上的超导零电阻温度。

- [1] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1446.
- [2] J. M. Tarascon *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [3] A. Manthirm, X. X. Tang and J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 3734.
- [4] I. Felner and B. Barbara, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5820.
- [5] Y. Zhao *et al.*, *Physica C*, **152**(1988), 513.
- [6] S. Li, E. A. Hayri *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2450.
- [7] H. Zhang *et al.*, *Phys. Lett. A*, **138**(9)(1989), 517.
- [8] Y. F. Xia, C. Y. Ye, J. Zhang, Effect of Mossbauer and Application, Atomic Energy, Beijing, (1984).
- [9] M. Pasternak and R. D. Taylor, *Solid State Commun.*, **69**(12)(1989), 1157.
- [10] Y. X. Wang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **7**(1990), 326.

INFLUENCE OF HIGH Sn CONCENTRATIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF Y-Ba-Cu-O COMPOUNDS

ZHANG DAO-YUAN WANG GEN-MIAO WANG YU-XIA WANG ZHENG ZHANG YU-HENG

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 28 April 1990)

ABSTRACT

Mössbauer measurements of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-y}$ compounds with high Sn concentrations have revealed that the Sn dopants all exist as Sn⁴⁺, with their majority occupying Ba, Y, Cu(2) sites, and only a small part at Cu(1) sites. The amount of Sn at each site varies with Sn content (x). As for superconductivity, the sample systems are all with T_c above 77 K. this indicates that the substitutions for the metal ions on Cu(2) and Y sites have small effect on T_c , which strongly supports the concept that Cu—O plane does not predominate the superconductivity.

PACC: 7470V; 7680