

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的离子配位与结构转变

林明喜¹⁾ 陈冠冕

中国科学院物理研究所, 北京, 100080

阿 莎 徐孝贞

中央民族学院, 北京, 100081

1991年1月28日收到

本文用穆斯堡尔效应、X射线衍射等手段, 系统研究了掺铁的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$) 超导氧化物经过不同温度真空退火后超导转变温度 T_c 、相结构、氧含量与氧配位之间的关系。结果表明, 铁主要占 Cu(1) 位。铁含量的增加和高温真空退火都引起正交相向四方相转变, T_c 逐渐减小至零, 但这两种转变过程的铁的配位结构和氧含量却不相同。对前者, 相变是与出现相当数量的六配位 Fe^{3+} 相联系的, 因此氧含量增加。对于后者, 随着退火温度增加, 具有二配位的铁离子增加, 氧含量减少, 相变是与二配位占主导相联系的。上述两种过程造成 Cu-O 面的破坏, 使 T_c 降低。此外, 还讨论和确定了不同晶位铁的价格态。

PACC: 7470; 3340

一、引 言

自高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 发现以来, 很多研究小组用穆斯堡尔效应研究掺铁 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的铁离子占位、氧配位、价态和磁有序等问题, 为了解超导机制提供了很有意义的信息。对较低铁含量样品的室温穆斯堡尔谱, 一般都由三组子谱组成。虽然多数作者得到的超精细参数基本相同^[1-4], 但各组谱相应的铁是占 Cu(1) 位还是 Cu(2) 位, 具有何种配位^[3,4], 是 +3 价^[1,3,4] 还是 +4 价^[2,5-7], 结论很不相同。此外对相变前后铁离子的氧配位结构的变化研究至今并不很多。对铁在超导氧化物中所起的作用目前还不清楚。为此, 本文对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0.01$ 至 0.2) 和经过 500 至 800K 真空退火处理的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_y$ 进行了 X 射线衍射分析、 T_c 测量和穆斯堡尔谱分析, 重新对各组子谱相应的晶位和价态进行指认, 确定了 T_c 、相结构、配位结构与氧含量之间的关系, 从中找出影响 T_c 的主要因素。

二、实 验

用 Y_2O_3 , Fe_2O_3 , BaCO_3 和 CuO 按一定比例配制(其中 Y_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 和 BaCO_3 的

1) 现在通讯地址: 山东师范大学物理系, 济南, 250014。

纯度分别为 99.9%, 99.5%, 99.7% 和 99.0%), 混合研磨, 在 $1.8\text{T}/\text{cm}^2$ 下将粉末压成片, 将片在空气中加热到 920°C , 并保持 5 至 6 h, 在空气中冷却后, 将此片重新研磨成粉末再压片, 放入炉中重新加热到 960°C , 保持 7 h, 在炉内冷却, 得到五组 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0.01$ 至 0.2) 的超导氧化物。为了便于穆斯堡尔效应研究, 原始材料 Fe_2O_3 用不同比例的增丰 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (丰度为 83%) 代替(见表 1)。

表 1 $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对 Fe_2O_3 的百分取代量

x	0.01	0.03	0.06	0.1	0.2
$^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3(\%)$	100	81	100	38	0

将 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0.06$) 样品放入高温炉内, 真空度为 10^{-4} Torr。分别加热至 500K, 600K, 700K, 800K, 保持 12h, 而后在真空下冷至室温, 进行测试分析。

穆斯堡尔谱的获得是用等加速度谱仪 (Elsient 公司出品), ^{57}Co 放射源 (Rh 基底)。中心移位和速度标定以 $\alpha\text{-Fe}$ 为标准; X 射线衍射谱的获得是用 Co 靶, 波长为 $1.78892\text{\AA}$; T_c 用四探针法测量。

三、结果与讨论

1. $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_y$ 的德拜温度

无反冲因子 f 与穆斯堡尔谱面积 A 以及德拜温度 θ_D 有下列关系^[8]:

$$A = \frac{\pi}{2} n_a f_i f \Gamma_n \sigma_0 = B f, \quad (1)$$

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k_B \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}, \quad (2)$$

式中 f_i 和 f 为源和吸收体的无反冲因子, n_a 和 σ_0 为吸收体单位面积的共振核数和最大吸收截面, Γ_n 为自然线宽。与一般作者^[9]不同, 我们先找出一个参考温度 T_2 及其相应的面积 A_2 , 用 A/A_2-T 关系代替一般采用的 $A-T$ 关系, 以消除比例常数 B 的影响。由 (1), (2) 式得

$$\ln(A/A_2) = -\frac{6E_R}{k_B \theta_D} \left[\left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} - \left(\frac{T_2}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T_2} \frac{x dx}{e^x - 1} \right], \quad (3)$$

式中 A, A_2 分别为温度 T, T_2 时的吸收谱面积, E_R 为反冲能

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}, \quad (4)$$

E_γ 为 γ 射线的能量, m 为有效质量。对 (3) 式进行数值计算和实验值直接拟合, 得到 θ_D 为 371K (m 取铁原子的质量, 拟合曲线见图 1)。若按分子式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.94}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_y$ 求平均质量, 得到 θ_D 为 386K。上述计算结果和比热算得的结果符合很好。

2. 不同铁含量和退火温度对 T_c 、晶格常数和相结构的影响

五组 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 样品的 X 射线衍射谱分析表明, 随着铁含量 x 的增加, 其结

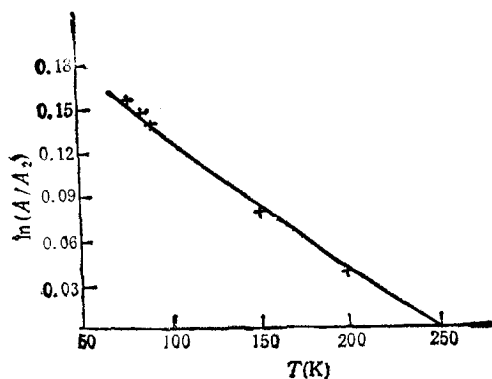


图1 穆斯堡尔谱面积比 $\ln(A/A_0)$ 与温度 T 的关系
+ 为实验点; — 为 $\theta_D = 371\text{K}$ 的理论曲线

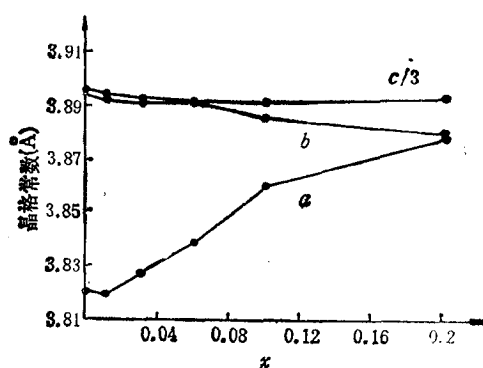


图2 晶格常数与铁含量 x 的变化关系

构由正交相向四方相转变。在 $x = 0.2$ 时,变为四方相。晶格常数 a, b, c 随 x 的变化规律见图2。由图2可见, c 基本不变,说明氧含量变化不太大^[10]。 T_c 则随着 x 的增加而降低, $x = 0.2$ 时, T_c 趋近于零(表2)。

表2 超导转变温度 T_c 随铁含量 x 的变化

x	0.01	0.03	0.06	0.1	0.2
$T_c(\text{K})$	91	87	84	63	~ 0

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($x = 0.06$) 在 500—800K 真空退火的 X 射线衍射谱表明,随着退火温度的升高,其结构由正交相向四方相转变,在 800K 时变为四方相,与 Donnelly^[7] 的结果一致。晶格常数 a, b, c 的变化见图3。 c 随退火温度的升高而增大,说明氧含量随退火温度的升高而减小^[11]。 T_c 随退火温度的变化见表3。700K 时 T_c 明显降低,至800K 趋近于零。

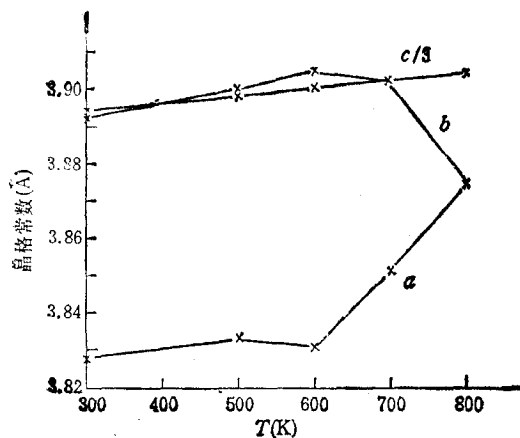


图3 晶格常数与退火温度 T_a 的关系

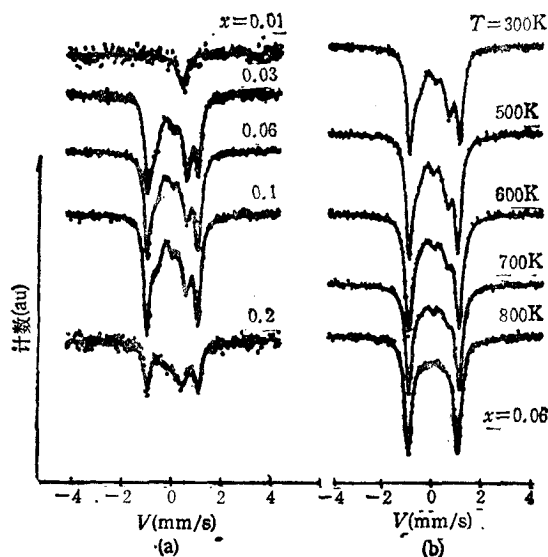


图4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 不同退火温度 T_a (b)和铁含量 x (a) 的穆斯堡尔谱 ● 为实验谱; — 为计算机拟合的理论谱

表 3 超导转变温度 T_c 与退火温度 T_a 的关系

$T_a(\text{K})$	300	500	600	700	800
$T_c(\text{K})$	84	82	79	44	~0

3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的穆斯堡尔谱分析

样品的穆斯堡尔谱见图 4。图 4(b) 为不同退火温度的穆斯堡尔谱,其拟合参数见表 4。图 4(a) 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 不同含铁量的穆斯堡尔谱,其拟合参数见表 5,其中子谱 1,2,3 的超精细参数对不同的铁含量和退火温度变化不大,与其他作者基本相同^[1,3,9],但对它们的指认却不相同。 $x = 0.2$ 时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 四方相的与真空退火 (800K) 得到的四方相的穆斯堡尔谱不同,除了共有的三套子谱外,还有另一套独特的子谱 4,其化学移位为 0.33mm/s,四极分裂值为 0.25mm/s,属典型的六配位 Fe^{3+} 离子,应占 Cu(1) 位,用 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 表示。Border 等人^[9]用中子衍射、电子显微镜也观察到四方相的

表 4 不同温度退火的穆斯堡尔谱超精细参数(Dl 为中心移位, SQ 为四极分裂, FeO_m 中 m 为氧配位数,上角标罗马字表示铁占 Cu(1) 或 Cu(2) 位)

Dl (mm/s)	$T(K)$		300	500	600	700	800
	N						
	1	$Fe^{I}O_2$	0.03	0.03	0.04	0.05	0.05
	2	$Fe^{I}O_4$	-0.05	-0.02	-0.01	0.02	0.08
	3	$Fe^{II}O_5$	0.32	0.30	0.29	0.26	0.16
SQ (mm/s)	1	$Fe^{I}O_2$	2.03	1.98	2.04	2.02	1.99
	2	$Fe^{I}O_4$	1.20	1.19	1.17	1.17	1.17
	3	$Fe^{II}O_5$	0.56	0.58	0.58	0.59	0.56
面积比 (%)	1	$Fe^{I}O_2$	47.9	51.3	62.6	66.8	74.4
	2	$Fe^{I}O_4$	39.4	36.1	24.9	20.0	11.8
	3	$Fe^{II}O_5$	12.7	12.6	12.5	13.2	13.8

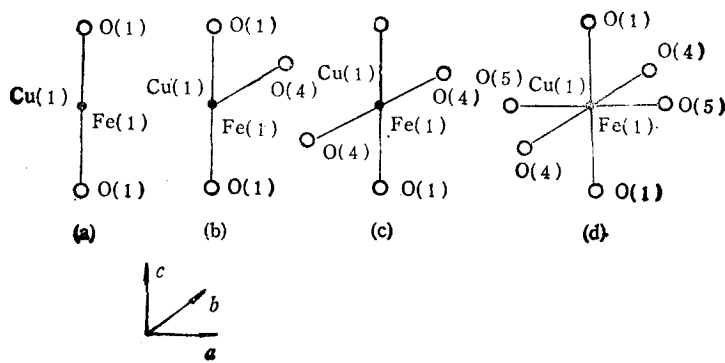
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.77}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_{7.13}$ 存在六配位铁离子,与我们的结果完全一致,但他们计算出铁离子为 +4 价,与我们 +3 价的结论不同。对于子谱 3,其化学移位为 0.32mm/s,四极分裂为 0.58mm/s(300K),也属典型的 Fe^{3+} 离子,但它的四极分裂值比六配位的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 大一倍左右,表明它应有稍低的氧配位数^[12],而且子谱 3 的面积和超精细参数不随退火温度变化,说明它具有比较稳定的局域结构,应属 Cu(2) 位。从超导氧化物的结构来看, Cu(2) (锥体结构)有 5 个氧配位,形成了非常稳定的锥体结构,在正交相变为四方相的过程中,周围环境没有发生什么变化,仅有间距微小变化^[13]。不同温度的退火过程实际是一个去氧过程,由于 Fe(2) 和 5 个配位氧形成稳定结构,在退火过程中不发生变化^[14],因此相应于 Fe(2) 的穆斯堡尔谱所占的面积和超精细参数不应随退火温度变化。因此应指认子谱 3 为占 Cu(2) 位的 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_5)$ 离子所产生。与 Donnelly^[7] 和 Qiu^[6] 指认相同。铁在 Fe(2) 的占位率对不同退火温度和铁含量几乎不变,在 12—15% 之间,即使对铁含量最大的

表 5 铁含量不同的穆斯堡尔谱超精细参数($T = 300\text{K}$) (x 为铁含量,其余符号说明同表 4)

DI (mm/s)	x		0.03	0.06	0.1	0.2
	N					
	1	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$	0.02	0.03	0.03	0.07
	2	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$	-0.07	-0.05	-0.02	-0.02
	3	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_5$	0.31	0.32	0.32	0.30
	4	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$				0.33
SQ (mm/s)	1	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$	2.05	2.03	2.03	2.06
	2	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$	1.25	1.20	1.17	1.10
	3	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_5$	0.53	0.56	0.57	0.58
	4	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$				0.25
面积比 (%)	1	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$	31.2	47.9	48.6	39.9
	2	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$	56.5	39.4	38.0	21.9
	3	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_5$	12.3	12.7	13.4	13.7
	4	$\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$				24.5

样品 ($x = 0.2$), 实际上也只有 2.8% 的 $\text{Cu}(2)$ 位被 $\text{Fe}(2)$ 所占据。这一结果与 Border^[9] 的中子衍射结果(Fe 不占 $\text{Cu}(2)$ 位)基本一致。子谱 1 和子谱 2 所占的面积随退火温度的变化而变化, 而它们的面积之和却不变, 如上所述, 它不可能属 $\text{Fe}(2)$ 离子, 而应对应于 $\text{Fe}(1)$ 离子。

占 $\text{Cu}(1)$ 位的 $\text{Fe}(1)$ 可能有不同的配位(图 5), 在正交相 $y = 7$ 时, a 轴缺两个氧形成四配位的 $\text{Fe}(1)$ (图 5(c)), 在进一步缺氧情况下, c 轴上的氧不发生变化^[14-16], 只有 b 轴上的氧减少, 这样将存在二配位的 $\text{Fe}(1)$ (图 5(a)) 和三配位的 $\text{Fe}(1)$ (图 5(b))。对于四方相, a, b 轴完全等价, 而二配位(图 5(a)) 和六配位(图 5(d)) 的结构在 a, b 轴完全对称, 因此图 5(a) 和 (d) 结构将最有可能导致四方相。就单一晶格来说, 图 5(a) 是由图 5(c) 减少两个氧形成的, 而图 5(d) 则是图 5(c) 增加两个氧形成的。对图 5(b), a, b 轴不完全等价, 因此在四方相中存在此结构的可能性很小。从实验结果看, 随着退火温度的升高, 超导氧化物中的氧含量逐渐降低, b 轴的氧减少, 二配位的 $\text{Fe}(1)$ 增加, 反应在穆斯堡尔谱上, 子谱 2 所占的面积减少, 子谱 1 所占的面积逐渐增多(见图

图 5 $\text{Fe}(1)$ 的氧配位情况

4(b)), 且子谱 2 的四极分裂值小于子谱 1 的值, 说明子谱 2 应有较大的配位数^[17], 因此认为子谱 2 与四配位的 $\text{Fe}(1)$ 离子(用 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 表示)相对应, 子谱 1 与二配位的 $\text{Fe}(1)$ 离子(用 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 表示)相对应。

至此, 我们已把表 4 和表 5 中的子谱 1, 2, 3, 4 分别指认为具有二、四、五、六个氧配位的铁离子所产生, 用 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2, \text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4, \text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_5, \text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 表示, 其中上标罗马字 I 和 II 表示 $\text{Cu}(1)$ 位和 $\text{Cu}(2)$, 它们的四极分裂值随配位数的增大而减小, 与 $\text{Saul}^{[17]}$ 的计算结果很符合。另外在真空退火逐渐减少氧原子的过程中, 似乎应存在三配位(图 5(b)) 和五配位的 $\text{Fe}(1)$ 离子, 但在穆斯堡尔谱中没有发现另外两套子谱, 可能是这两种配位结构不太稳定。

从上面的实验结果可以很清楚看到铁的配位结构随真空退火及铁含量变化很大, 且与晶体结构及 T_c 有密切关系。随着真空退火温度的升高, 样品逐渐失去氧原子, 占 $\text{Cu}(1)$ 位具有四配位的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 渐渐变为二配位的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$, 两者的面积和保持不变, 至 $T_c = 800\text{K}$, 晶体从正交相转变为四方相, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 成为主要成分(表 4), 这时 T_c 趋于零。随着铁含量增加, 开始时配位结构变化不大, 当 $x = 0.2$ 时, 出现了大量的六配位结构 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$, 晶体转变为四方相, T_c 趋于零。虽然这两种四方相的配位结构各不相同, 但却破坏了 Cu-O 面, 使 T_c 趋近于零。

4. 配位结构和氧含量的关系

随着真空退火温度升高, 晶格常数 c 增加(图 2), 氧含量 y 减少。如果取 $y = 6.86$ ($T_c = 300\text{K}$, 正交相)^[12,13] 和 $y = 6.5$ ($T_c = 800\text{K}$, 四方相)^[10], 那么在 $T_c = 800\text{K}$, 氧的变化量 $\Delta y = -0.36$, 对 $\Delta y = -1$, 所有 $\text{Cu}(1)$ 位都要减少两个氧配位, 所以, 800K 时应有 36% $\text{Cu}(1)$ 位减少两个氧配位, 或者说有 36% 的 $\text{Cu}(1)$ 从四配位变为二配位。比较表 4 中 300K 和 800K 的占位率可知: 800K 的 $\text{Fe}(1)$ 位约有 30% 从四配位变为二配位, 与氧减少的估计量基本符合。同样可以从铁含量增加引起的 $\text{Fe}(1)$ 配位数变化来估计氧含量变化。以 $x = 0.1$ 和 $x = 0.2$ 为例, 见表 5, $x = 0.2$ 时 $\text{Fe}(1)$ 各种配位结构的占位率相对于 $x = 0.1$ 的变化为: $\Delta\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6 = 0.25, \Delta\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4 = -0.17, \Delta\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2 = -0.09$ 。表明 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 的出现是由 17% 的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 增加两个氧配位和 9% 的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 增加四个氧配位形成的, 相当于有 35% $\text{Fe}(1)$ 位增加两个氧配位。对掺铁四方相, $\text{Cu}(1)$ 的配位数不变^[5](但氧位置无序), 由此估计(从 $x = 0.1$ 至 $x = 0.2$) 的氧增量 $\Delta y \cong 0.04$, 与文献[4]和[12]相应成分的 y 值(从 6.87 增至 6.92)相当一致, 也说明我们的结果和分析是合理的。

关于铁的价态, 如上所述, 不同作者差别很大^[2,4,5,7], 原因是有两套子谱($\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$) 的化学移位值接近于零, 不易确定。根据我们的实验结果, $x = 0.2$ 六配位的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 为 +3 价, 而非 +4 价^[5], 因此不能认为在低铁含量(如 $x = 0.1$) 占主要成分的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 为 +4 价^[2]。如果 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2, \text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 为 +4 价, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 为 +3 价, 根据电荷平衡原理, $x = 0.1$ 的氧含量必定大于 $x = 0.2$ 的氧含量, 与我们的 X 射线衍射结果、穆斯堡尔谱分析结果及很多实验结果相违背^[4,5,7,12], 所以我们认为 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 为 +3 价(可能具有一些共价成分)较为合理。如何解释它们的化学移位值接近于零呢?

Menil^[18] 对 200 多种材料进行总结, 在文献[18]的图 2 中给出了 FeO_n 中铁的价态、配位数与化学移位的关系: 价态越大、配位数越低, 其化学移位值越小。 Fe^{3+} 的化学移位值约在 0.1—0.5mm/s 之间, 其中没有包括四配位的正方平面结构(用 $(\text{FeO}_4)_{\text{p}}$ 表示)和二配位结构。对于铁硅矿 ($\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$), Fe^{2+} 的 $(\text{FeO}_4)_{\text{p}}$ 结构的化学移位比一般的四面体 $(\text{FeO}_4)_t$ 结构约小 0.2mm/s, 如果类推至 Fe^{3+} , 二配位 FeO_2 和 $(\text{FeO}_4)_{\text{p}}$ 应比 $(\text{FeO}_4)_t$ (约在 0.1—0.3mm/s 之间)有更小的化学移位值。所以 Fe^{3+} 的 FeO_2 和 $(\text{FeO}_4)_{\text{p}}$ 结构(相当于本文的 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$)可能有零附近的化学移位值。

四、结 论

1. 掺铁的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 超导氧化物中铁主要占 Cu(1) 位, 只有 12—15% 铁占 Cu(2) 位, 这个占位率不随真空退火温度和铁含量而改变, Fe(2) 为 +3 价。
2. 对低铁含量的正交结构, Fe(1) 主要有二配位和四配位两种氧配位结构 ($\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$), 随着真空退火温度升高, 氧含量减少, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 逐渐变为 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$, 至 $T_c = 800\text{K}$, 正交相转变为四方相, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 成为主要成分。从配位数变化估计的氧含量减少与 X 射线衍射结果和文献[7, 12, 13]确定的氧含量的变化相符。
3. $x = 0.2$ 时氧含量增加, 正交相变为四方相, 同时出现相当数量的六配位结构 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$, 价态为 +3。从配位数的变化估计出氧含量的增加与一些作者的结果^[4, 12]符合。
4. 从电荷平衡观点出发, 与已知材料相比, $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 和 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_4$ 中的铁应为 +3 价(可能具有一些共价成分)。
5. 铁含量增加和高温真空退火引起掺铁的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 从正交相向四方相过渡, T_c 也逐渐降低至零, 与这两种相变过程相应的 Fe(1) 的配位结构和氧含量的变化很不相同, 前者是与六配位 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_6$ 的出现、氧含量增加相联系; 后者则与 $\text{Fe}^{\text{I}}\text{O}_2$ 占主导、氧含量减小有关。这两种过程都造成 CuO_2 面的破坏, T_c 降低。

- [1] Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang, J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mat.*, **69**(1987), L221.
- [2] S. Suhran, C. E. Johnson, D. H. Jones and M. F. Thomas, *Sol. Stat. Comm.*, **67**(1988), 125.
- [3] J. M. D. Coey and K. Donnelly, *Z. Phys. B*, **67**(1987), 513.
- [4] X. Z. Zhou, M. Randsepp, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7230.
- [5] P. Border, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio and A. Santoro, *Sol. Stat. Comm.*, **66**(1988), 435.
- [6] Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang and J. C. Walker, *J. Magn. Magn. Mat.*, **78**(1989), 359.
- [7] R. Donnelly, J. M. D. Coey, S. Tomlison and J. M. Grenèche, *Physica*, **C156**(1988), 579.
- [8] 夏元复等, 穆斯堡尔效应及其应用, 原子能出版社, (1981).
- [9] Q. A. Pankhurst, A. H. Morrish and X. Z. Zhou, *Phys. Lett.*, **A127**(1988), 231.
- [10] T. J. Kistenmacher, W. A. Bryden, J. S. Morgan and K. Moorjani, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8877.
- [11] H. Watanabe, K. Ikeda, H. Miki and K. Ishida, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L783.
- [12] Y. Maeno and T. Fujita, *Physica*, **C153—155**(1988), 1105.
- [13] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace and I. K. Schuller, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3608.
- [14] J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, M. Nygren, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 6555.
- [15] H. Mazaki, Y. Ueda, Y. Aihara, T. Kudoze and K. Kosuge, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L368.
- [16] Y. Ueda and K. Kosuge, *Physica*, **C156**(1988), 281.
- [17] A. Saúl, A. M. Llois, A. L. Yeyati and M. Weissman, *Sol. Stat. Comm.*, **66**(1988), 491.
- [18] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solid*, **46**(1985), 763.

ION COORDINATION AND STRUCTURAL TRANSITION OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$

LIN MING-XI CHEN GUAN-MIAN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, 100080

A SHA XU XIAO-ZHEN

Department of Physics, Central Institute of Nationalities, Beijing, 100081

(Received 28 January 1991)

ABSTRACT

Critical temperature, phase structure, oxygen content and coordination of oxygen atoms were studied for Fe doped superconducting oxides $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$) after annealing at different temperatures by use of Mossbauer spectroscopy and X-ray diffraction. The result shows that Fe ion occupies mainly Cu(1) position. Both the increase of Fe content and vacuum annealing at high temperature lead to the structural transition from orthorhombic to tetragonal phase, and the critical temperature T_c goes to zero. However, in the former case, during the increase of Fe content the transition occurs when appreciable amount of Fe^{3+} ion with sixfold coordinate oxygen atoms exists, and is thus accompanied by the increase of oxygen content. But for vacuum annealing at high temperature, with the increase of annealing temperature the number of Fe ion with double oxygen coordination increases and oxygen content decreases, and the transition occurs when this double oxygen coordination dominates. Both these processes destroy the planar Cu—O configuration and lead to the decrease of T_c . Besides, the valence states of Fe atoms at different lattice sites are also determined and discussed.

PACC: 7470; 3340