

Bi系高温超导体的 ^{119}Sn 的 穆斯堡尔谱研究*

张道元 杨培芳¹⁾ 柏林森 吴泳华²⁾ 王晓洋¹⁾ 阮耀钟¹⁾

中国科学技术大学物理系, 合肥 230026

1991年7月29日收到

本文采用 ^{119}Sn 作为探针原子,对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.32}\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.75}\text{Cu}_{2.65-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$)样品进行室温下穆斯堡尔谱测量,结合X射线衍射与电性能测量结果,分析Sn在样品中的占位情况与电性能之间的关系,并得出四配位Cu位对高 T_c 相的超导电性起着较关键作用的结论。

PCCA: 7470 V; 7680

一、引言

自Bi-Sr-Ca-Cu-O体系的高温超导电性被报道以来,人们采取多种手段对该体系的各方面特性进行研究。在用穆斯堡尔谱学进行工作中,目前大都用 ^{57}Fe 替代 Cu^{2+} 。本文采用 ^{119}Sn 作为探针原子,对掺杂的Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系列样品进行室温下的穆斯堡尔谱测量,并结合X射线衍射和电性能的测量结果,分析掺Sn原子对超导体结构与电性能的影响。

二、样品制备与实验方法

样品是利用两次烧结的固相反应法制备的。用分析纯的 Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO 和 SnO_2 按摩尔比 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Sn} = 1.68:0.32:1.75:1.75:(2.65-x):x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)称量,混合后充分研磨,在 795°C 预烧15h,随后研磨并压片,在 $855-860^\circ\text{C}$ 烧结90h。再次研磨压片,然后在上述烧结温度进行第二次烧结65h。最后样品以 $0.3-1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降至 720°C 后随炉冷却到室温。

电阻测量采用标准四引线法,所用数字电压表精度为 $1 \times 10^{-8}\text{V}$ 。X射线衍射在Rigaku-D/MAX-rA型X射线衍射仪上完成。透射穆斯堡尔谱测量利用MS-500型等加速谱仪,在室温下进行,放射源为 $^{119}\text{Sn}/\text{BaSnO}_3$,吸收体制成直径为 $\phi 13\text{mm}$,厚度为 0.3mm 的小片。

* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题。

1) 材料科学与工程系, 2) 基础物理中心。

三、实验结果与讨论

图1为Bi系样品的 $R-T$ 曲线。由图1可见,当 $x=0.2$ 时零电阻温度为 100K 。而 $x > 0.2$ 时,零电阻温度下降到 79K 以下。但是,所有样品的 $R-T$ 曲线都存在两个台阶。在 $112-122\text{K}$ 的温度范围内出现第一次明显下降,随着 Sn 浓度增加,转变温度降低,且转变幅度变小。第二次电阻值下降出现在 $85-104\text{K}$ 的温度范围,仍然是随着 Sn 浓度增加,电阻转变温度降低。

样品的粉末 X 射线衍射分析给出,当 $x=0.2$ 时,样品中以 2223 相为主,2212 相次之,未观察到 2201 相。当 $x \geq 0.4$ 时,在高角度区出现 SrSnO_3 的杂相峰。2223 相逐渐减少,而 2212 相和 2201 相都有所增加。对于 $x=0.8$ 的样品,有很强的 SrSnO_3 相峰出现。这个结果与 $R-T$ 曲线的结果相一致。

图2为 Bi 系列样品的室温下穆斯堡尔谱,其吸收峰的位置在零速度附近,因此可以确定:所有的 Sn 离子都是以正 4 价

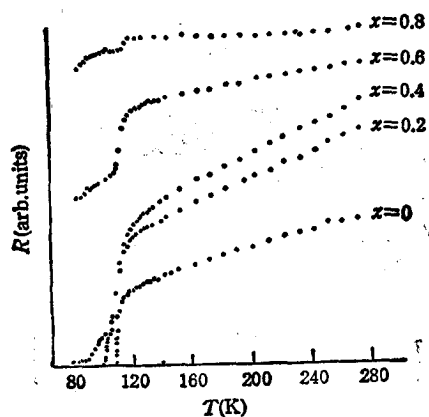


图1 掺 Sn 的 Bi 系样品的 $R-T$ 曲线

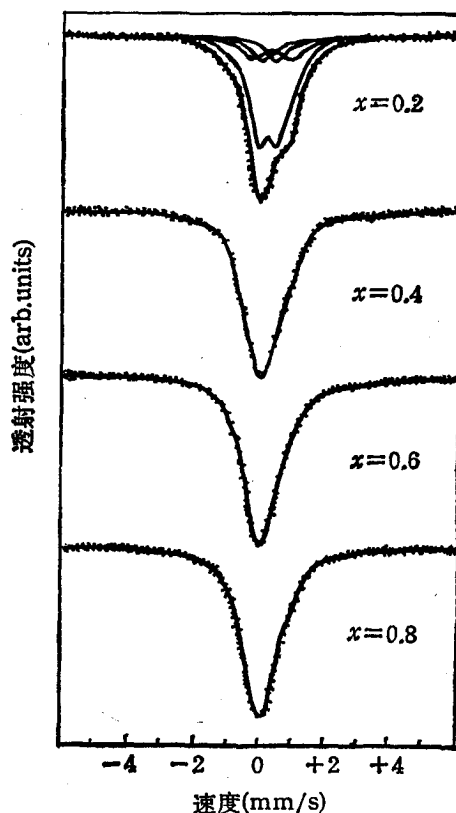


图2 Bi 系高温超导体室温下的 Sn 穆斯堡尔谱

的离子形式存在于结构中。考虑到 Sn^{4+} 离子的电负性为 1.9, 半径为 0.71Å , 而 Cu^{2+} 的电负性为 2.0, 半径为 0.72Å , 两者十分接近, 故 Sn^{4+} 可较容易进入 Cu 位。根据 X 射线衍射曲线与 $R-T$ 曲线, Sn 离子在样品中可能会进入 4 种位置: (1) 四方平面氧配位 ($\text{Cu}(1)$); (2) 金字塔形氧配位, ($\text{Cu}(2)$) 位; (3) 2201 相中的八面体氧配位的铜位; (4) SrSnO_3 中的 Sn 位。在拟合实验谱时, 采用 4 套亚谱拟合。根据文献[3,4] $\text{Cu}(1)$ 位的四极分裂 QS 大于 $\text{Cu}(2)$ 位的四极分裂, 即处于 $\text{Cu}(1)$ 与 $\text{Cu}(2)$ 的 Sn 原子所贡献的峰各由一对四极劈裂双峰拟合, 而八面体 Cu 位中的 Sn 离子和 SrSnO_3 中的 Sn 离

子与 BaSnO_3 中 Sn 离子的配位状态相近,故各用一单峰拟合。计算机拟合结果由表 1 给出。

表 1 计算机拟合的 Bi 系超导体的穆斯堡尔参数 (IS 为同质异能位移; QS 为四极分裂; A 为相对面积; HW 为半峰宽)。

Sn 含量	Cu(1) 位				Cu(2) 位			
	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)
0.2	0.42 ± 1	1.51 ± 1	0.47 ± 1	19	0.24 ± 1	0.82 ± 1	0.51 ± 1	72
0.4	0.34	1.62	0.51	11	0.28	0.80	0.48	45
0.6	0.40	1.47	0.49	7.5	0.23	0.79	0.55	31
0.8	0.39	1.49	0.53	5.1	0.29	0.81	0.52	21

Sn 含量	八面体 Cu 位			SrSnO_3 位		
	IS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)	IS (mm/s)	HW (mm/s)	A (%)
0.2	0.13 ± 1	0.55	5	0.01 ± 1	0.61 ± 1	4
0.4	0.12	0.57	11	0.01	0.57	33
0.6	0.17	0.61	14	0.04	0.56	47.5
0.8	0.08	0.56	19	0.05	0.56	54.9

根据李阳等人^[5]计算, Cu(1) 位 Fe 离子的四极分裂与 Cu(2) 位 Fe 离子的四极分裂比值为 1.5:1。在本实验中,替代原子为 Sn,但结果也近似为 1.5:1。在 Bi 系高温超导体中,2223 相晶格中 Cu(2) 与 Cu(1) 的比例为 2:1,也就是 Sn 离子占据 Cu(2) 位的比例大于占据 Cu(1) 位的。另外,由 X 射线衍射分析, $x = 0.2$ 的样品,绝大部分为 2223 相,还有少量为 2221 相。而 2221 相中只有 Cu(2) 位,没有 Cu(1) 位。如果 Sn 离子均匀占据 Cu(2) 位和 Cu(1) 位,那么得到两套亚谱面积之比应稍大于 2:1。但是拟合参数的面积比为 4:1 左右,远大于 2:1。说明 Sn 离子优先替代 Cu(2) 位,这就意味着 Cu(1) 的能量较高, Sn^{4+} 不易替代。从拟合的结果可以看出,随着 Sn 含量增加, Cu(1), Cu(2) 位亚谱面积都相应减小。而 SrSnO_3 与八面体 Cu 配位的亚谱上升。这与 X 射线衍射的结果也相符合。当 x 增加, X 射线衍射图中出现较高的 2201 相和 SrSnO_3 相的衍射峰。2201 相中的 Cu 位是八面体 Cu 位,与 SnO_2 中的 Sn 位近似, Sn^{4+} 比较容易进入。

图 3 为 4 套亚谱相对加权面积与 Sn 含量的关系曲线。由图 3 可见,当 Sn 含量增加, Cu(1) 位与 Cu(2) 位中的 Sn 含量基本不变,八面体中 Cu 位上的 Sn 有所增加,而

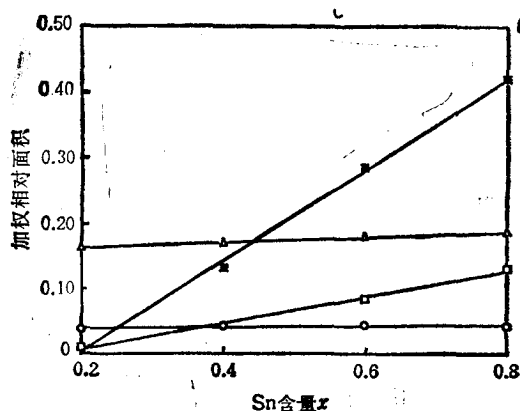


图 3 四套亚谱相对加权面积与 Sn 含量的关系曲线 ○为 Cu(1); △为 Cu(2); □为八面体 Cu 位; *为 SrSnO_3 。

SrSnO_3 中 Sn 的亚谱增加最快。即掺杂的 Sn 离子只有一小部分进入晶格,而大部分 Sn 离子都是以锡酸盐的形式存在于超导体中。这个结果与 Y-Ba-Cu-O 体系中掺 Sn 的结果一致^[6]。由于 Cu(1) 位上 Sn 离子很少而且不随 x 增加而增加,又从 $R-T$ 曲线可知,这个系列的样品都有 110K 以上的起始转变温度,有理由认为 Cu(1) 位对于高 T_c 转变温度起着较关键的作用。

四、结 论

对于 Sn 掺杂的 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系列样品, Sn 的掺入不影响起始转变温度。上有当 $x = 0.2$ 时,零电阻温度为 100K,当 $x > 0.2$ 时,零电阻温度都小于 77K。由穆斯堡尔谱测量得到,所有 Sn 离子都以正 4 价形式存在,没有 2 价 Sn 和金属态 Sn。掺入的 Sn 离子只有少量进入晶格,占据 Cu(1) 位和 Cu(2) 位,以及八面体 Cu 位。大量的 Sn 离子形成 SrSnO_3 相。而 Cu(1) 位对于 110K 高 T_c 相的超导起着较关键的作用。

- [1] I. Tittonen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B27** (1990), 4212.
 [2] J. teillet, *et al.*, *Physica C*, **170**(1990), 65.
 [3] Ma Zuzhang *et al.*, *Solid State Commun.*, **75**(1990), 53.
 [4] H. Micklitz *et al.*, *Solid State Commun.*, **75**(1990), 995.
 [5] Li Yang *et al.*, *Int. Conf. on the applications of the Mossbauer Effect*, Nanjing, (1991).
 [6] 张道元等,物理学报, **39**(1990),1815.

MÖSSBAUER EFFECT STUDY OF Bi TYPE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR ^{119}Sn

ZHANG DAO-YUAN YAN PEI-FANG¹⁾ BAI LIN-SEN WU YONG-HUA²⁾
 WANG XIAO-YANG¹⁾ RUAN YAO-ZHONG¹⁾

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

(Received 29 July 1991)

ABSTRACT

In this work, ^{119}Sn is used as probe-atom, and room temperature Mössbauer measurement of $\text{Bi}_{1.68}\text{Pb}_{0.32}\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.75}\text{Cu}_{2.65-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ ($x = 0.2-0.8$) sample is performed. Combined with the results of X-ray diffraction and electric characteristic measurement, the relation between the occupancy of Sn in the sample and its electric characteristics is analysed, and an conclusion that squarecoordinated Cu performs a chief influence on the electric characteristic of high-transition-temperature (T_c) phase superconductor is reached.

PACC: 7470V; 7680

- 1) Department of Materials Science and Engineering.
 2) Center of Fundamental Physics.