

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 的导电机制*

黄 桐 凯

(上海大学物理系, 上海 201800)

中 村 哲 朗

(东京工业大学工业材料研究所)

(1993 年 11 月 17 日收到)

测量了 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的低温电阻率和磁化率。实验结果表明, 在较低温度区域, 两类样品的导电机制均是传导电子的范围可变跳跃。而在较高温度区域, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的电导主要是电子从定域态到扩展态的跃迁所贡献, $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电导则可能来源于电子的最近邻跳跃。

PACC: 7220; 8120E

1 引 言

BaSnO_3 具有钙钛矿结构。二价 Ba 离子位于立方体结构的顶角上, 而四价 Sn 离子位于立方体结构的中央、由氧离子所组成的氧八面体所包围。根据其导电性, BaSnO_3 是绝缘体^[1] ($\rho > 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[2]), 它的导带和价带分别主要由 Sn 的 5s 态和 O 的 2p 态所贡献^[3], 二者之间的能隙是 3.4 eV。人们发现在类似的钙钛矿结构中, 如 BaBiO_3 和 BaPbO_3 , 当经过适当的元素替代后, 可以明显地转变其导电特征, 得到超导体, 如 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05-0.3$)^[4], $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ ^[6,7] 和 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_3$ ^[8]。因此, 尽管 Herrmann 等人早在 1981 年已经合成了 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ ^[9], Cava 等人^[10] 还是期望在此材料中发现超导电性。可是虽然实验温度已经低到 0.05 K, 还是无任何超导的迹象出现。另外, 实验也已经证明将 La 部分替代材料中的 Ba 也不能得到超导体^[11]。

实验发现, 尽管替代后的 BaSnO_3 没有显示超导电性, 然而将 Sb 和 La 部分替代 BaSnO_3 中的 Ba 和 Sn 可以明显提高材料的电导率 ($\rho \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$)^[10,11]。实验表明, 替代后 BaSnO_3 的电导随温度的变化虽然很小, 然而其特征在低温下却是半导体性的^[11], 即 $d\rho/dT < 0$ 。此外, 热电势和霍尔系数测量表明^[3,11], $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 的传导载流子是电子。因此一般认为, 替代后 BaSnO_3 的导电机制很可能是如下两种: 传导电子的跃迁和传导电子的跳跃。传导电子的跃迁主要是指替代杂质能级上的电子和由氧缺位所造成的多余电子向导带的跃迁。而传导电子的跳跃主要包括范围可变的跳跃和最近邻的跳跃。

由于替代后 BaSnO_3 的电导特征是半导体性的, 因此其电阻率与温度的关系一般可

* 部分工作得到上海大学青年科学研究基金和国家教育委员会留学人员服务中心基金的资助。

以由下式来表示:

$$\rho(T) = \rho_0(T) \exp(A \cdot T^{-1}), \quad (1)$$

式中 A 是一常数; T 是温度; $\rho_0(T)$ 是与材料的许多参数有关的温度函数, 在绝大多数情况下, 它随温度的变化与指数项相比要弱得多, 因此亦可以把它近似看作是一个常数; p 是一定值, 且 $0 < p \leq 1$. 当电导为三维的范围可变跳跃时, p 值为 $1/4$. 而 $p = 1$ 则描述了传导电子向导带的跃迁和定域态电子最近邻之间的跳跃. 它们的共同特征是跃迁激活能和跳跃激活能均是一个常数, 即与温度无关. 同时, 常数 A 与激活能 E 满足关系式 $A = E/k$, 其中 k 是玻耳兹曼常数.

本文主要根据实验所得的电阻率和磁化率来分析替代后 BaSnO_3 的导电机制.

2 实验方法

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 的试样由传统的固相合成法制备. 出发原料为 $\text{BaCO}_3(99.9\%)$, $\text{SnO}_2(99.9\%)$, $\text{Sb}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3(99.99\%)$. 将起始原料按一定的比例 ($x = 0-0.3$, $y = 0-0.08$) 称量混合, 然后在玛瑙研钵中与适量酒精一起研磨. 研磨后的混合粉料放入 Al_2O_3 坩埚中在 1000°C 、空气中预烧 12h. 炉冷后进一步研磨, 然后压制成直径为 10mm 的薄片. 此后, 替代 Sb 和 La 的样品采用不同的烧结工艺. 含 Sb 的样品是在 N_2 气氛中烧结, 烧结温度为 1300°C . 在此温度下保温 12h, 然后随炉慢慢冷却. 含 La 的样品是在空气中烧结, 烧结温度为 1580°C . 在此温度下保温 16h, 然后在数分钟内将它冷却至室温. 所有制备的试料都去除表面, 余下的部分留作各种测试用.

为了检验样品的实际替代量与名义替代量的偏差, 烧结后的样品均经过 ICP(SEIKO, model SPS 1500) 测定. 本文中以下所给出的替代量均指 ICP 所给出的测量值. 同时, 所有的烧结样品都经过 X 射线衍射分析, 以确定替代元素是否确实替代了晶格中的原有元素和替代后的样品是否单相. 前者由替代后样品的晶格常数变化来判别, 后者则由替代后样品是否存在杂相衍射峰来断定.

电阻的测量采用传统的直流四端引线法. 由小型循环制冷机降温, 测量温度从 10K 至室温. 低温下的磁化率用 SQUID (MPMS-2) 测量, 外加磁场是 1T, 测量温度范围是 5—300K.

3 实验结果与讨论

经 X 射线衍射谱与 ICP 测定, Sb 和 La 在 BaSnO_3 中的替代范围很窄, 即单相 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 与 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 的存在区域分别是 $0 < x \leq 0.18$ 和 $0 < y < 0.052$.

磁化率的测量表明, 这两类单相样品的磁化率在低温下均满足居里定律

$$\chi = C/T, \quad (2)$$

式中 C 是居里常数. Smith 等人的穆斯堡尔实验指出^[3], 在 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中, Sn 的周围存在着定域的电子, 形成 $\text{Sn}^{4+} + e^-$ 态. 同样, 这种定域的电子态在 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 中亦存在^[4]. 我们认为, 实验所得的磁化率主要就是由这个 $\text{Sn}^{4+} + e^-$ 态的磁矩所贡献,

而不是来源于少量出发原料中的磁性杂质。图 1 给出样品的居里常数与 Sn 含量的关系。

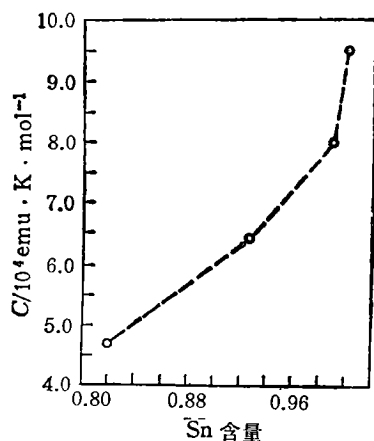


图 1 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品中 Sn 含量与居里常数 C 的关系

其中居里常数 C 是由实验数据通过最小二乘法拟合得到。由图 1 可见, 居里常数 C 并非与 Sn 含量成线性关系。这种非线性关系排除了唯一的在 SnO_2 中存在少量磁性杂质的可能性, 表明低温下在 Sn 周围确实存在着定域的电子。当然, 这种非线性关系同时也表明样品中除 $\text{Sn}^{4+} + e^-$ 态之外, 还可能存在着另一类定域态。由于这两类定域态具有不同的磁矩, 因此导致了居里常数 C 与 Sn 含量的非线性关系。

为了确认样品的电导是否来源于定域态之间的范围可变跳跃, 我们将 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电阻率与温度的关系根据 $\ln \rho$ 和 $T^{-1/4}$ 作图。图 2 给出这二者之间的关系。由图 2 可见, 在低温区域 $\ln \rho$ 与 $T^{-1/4}$ 几乎成线性关系。在少量替代时 ($x \leq 0.024$), 这种线性关系在 150K

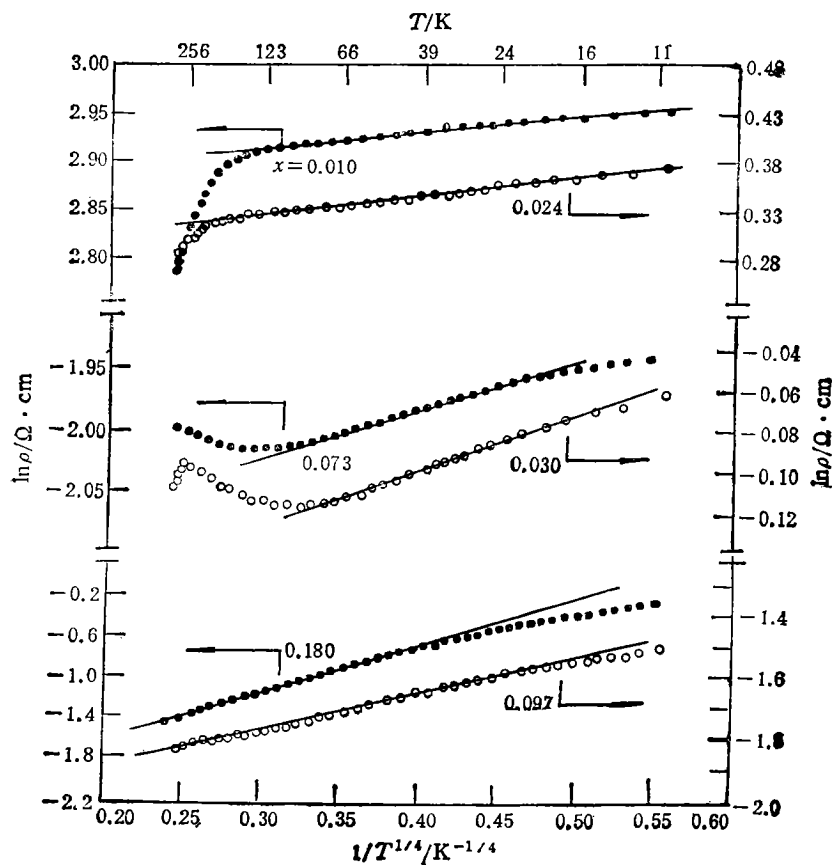


图 2 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的电阻率 $\ln \rho$ 与温度 $T^{-1/4}$ 的关系 上部横坐标表示样品的温度

以下均能很好满足。而对 $x > 0.097$ 的样品, 这种线性关系仅当温度高于 30K 时才存在。由于替代浓度增加, 定域态之间的范围可变跳跃 ($\ln \rho$ 与 $T^{-1/4}$ 的线性关系) 仅在较高温度时才存在。这种现象在材料 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3-x\text{Ga}_x\text{O}_{7-\delta}$ 中也已有报道^[12], 然而这种现象的本质目前还不很清楚。另外由图 2 还可发现, 当温度高于 200K 时, $\ln \rho$ 随温度的升高而迅速减小。这表明除了范围可变的跳跃之外, 在 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中还存在另一类电导机制。

在较高温度区域, 常规替代半导体的电导主要由电子从定域态向扩展态的跃迁和定域态电子的最近邻跳跃所贡献^[13]。与范围可变的跳跃不同, 最近邻的跳跃可以和其他具有固定激活能的电导机制(如电子向导带的跃迁)共存, 因而, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电导在较高温度下可以写成两部分之和

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp(-E_1/kT) + \rho_3^{-1} \exp(-E_3/kT), \quad (3)$$

式中等号右端第一项对应于载流子的非定域化, 即电子向导带(扩展态)的跃迁, E_1 是跃迁所需的激活能; 第二项对应于电子的最近邻跳跃, E_3 是两个最近邻之间跳跃的激活能。图 3 给出 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的 $\ln \rho$ 与 T^{-1} 的关系。除了 $x = 0.073$ 的样品之外, 所有的样品在温度高于 250K 以上均给出 $\ln \rho$ 与 T^{-1} 的线性关系。应该指出, 单从电阻率的

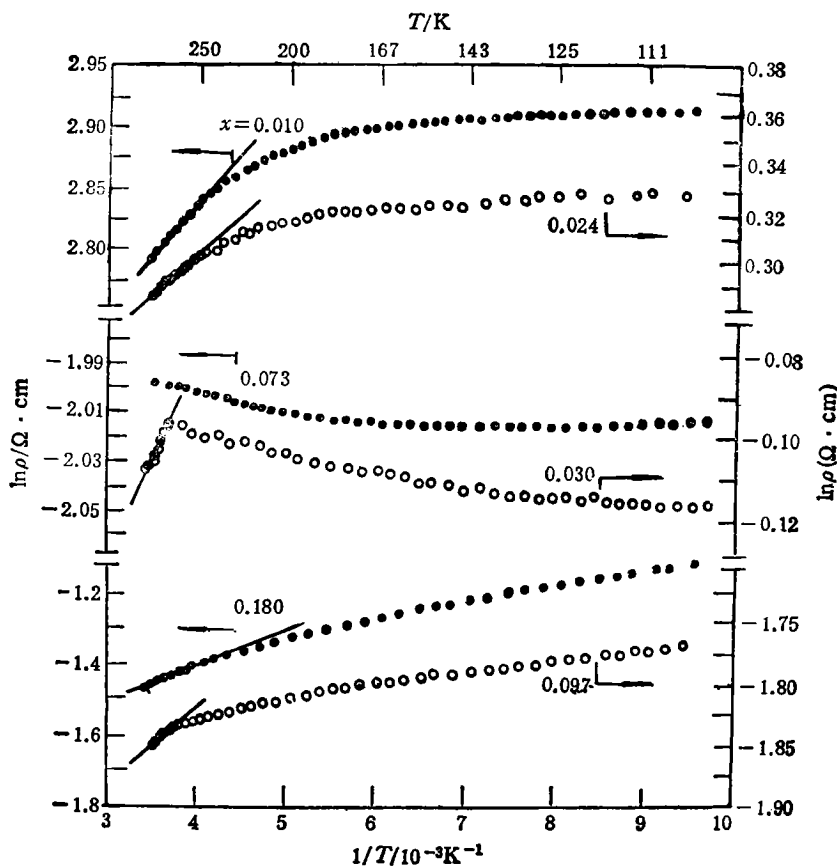


图 3 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的电阻率 $\ln \rho$ 与温度 T^{-1} 的关系 上部横坐标说明同图 2

测量结果很难判明这种线性关系来源于何种导电机制。然而综合磁化率的测量结果^[11]，我们可以推断，在较高的温度区域， $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 中的电导主要是由定域态到扩展态的跃迁。这是因为磁化率测量表明电子仅在温度低于 250K 时才是定域的。另外， $x = 0.073$ 的样品在温度高于 150K 时其电阻呈现金属性，即 $d\rho/dT > 0$ 。是否会象 $x = 0.030$ 的样品一样，在高于室温的某个温度，其电阻率会随温度的升高而迅速下降还有待于高温下的电阻率测量来进一步确认。由最小二乘法拟合得到的常数 A 值以及激活能 E_1 分别列于表 1。

图 4 和图 5 分别给出 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的 $\ln\rho$ 与 $T^{-1/4}$ 以及 $\ln\rho$ 与 T^{-1} 的关系。与 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品相同，在较低和较高温度区域， $\ln\rho$ 与 $T^{-1/4}$ 以及 T^{-1} 分别成线性关系。不同的是，磁化率测量表明^[11]， $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电子在 300 K 以下一直处于定域态。因此，温度高于 250K 以后，电导很可能主要是电子的最近邻跳跃。由最小二乘法拟合得到的常数 A 值以及激活能 E_3 分别列于表 2。

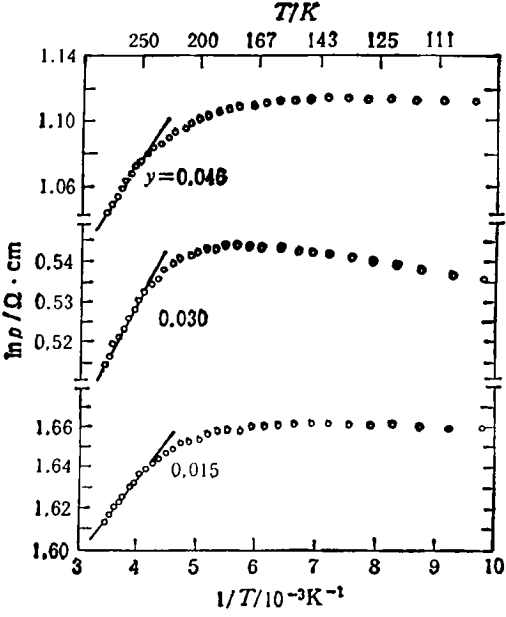
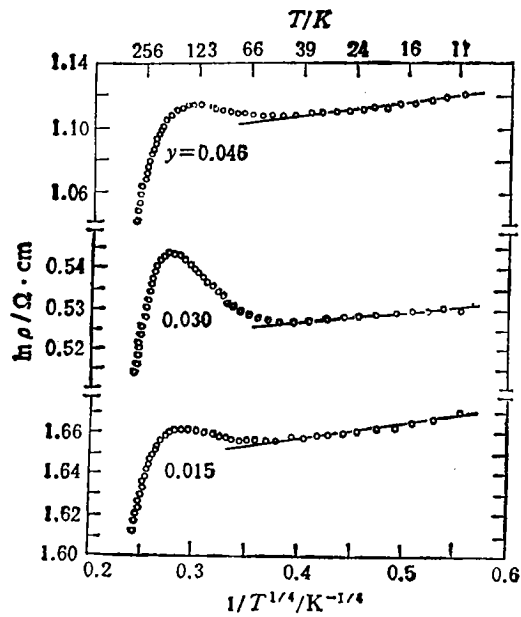


图 4 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电阻率 $\ln\rho$ 与温度 $T^{-1/4}$ 的关系 上部横坐标说明同图 2

图 5 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电阻率 $\ln\rho$ 与温度 T^{-1} 的关系 上部横坐标说明同图 2

表 1 $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的常数 A 值和激活能 E_1

$\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (x)	$A/\text{K}^{1/4}$	E_1/meV
0.010	0.162	6.2
0.024	0.186	1.8
0.030	0.263	4.0
0.073	0.385	—
0.097	1.16	5.4
0.180	4.43	8.2

表 2 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的常数 A 值和激活能 E_s

$\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ (y)	$A/\text{K}^{1/4}$	E_s/meV
0.015	0.059	3.1
0.030	0.028	2.4
0.046	0.052	4.5

4 结 论

低温下电阻率和磁化率的测量表明,在较低温度下, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电导机制是电子的范围可变跳跃。在较高温度时, $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品的电导主要是电子从定域态到扩展态的跃迁所贡献,而 $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ 样品的电导则可能主要来源于电子的最近邻跳跃。

- [1] W. W. Coffeen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (1953), 207.
- [2] O. I. Prokopalo, *Ferroelectrics*, **14** (1976), 683.
- [3] M. G. Smith *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **98** (1992), 181.
- [4] G. Larramona *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85** (1989), 907.
- [5] A. W. Sleight *et al.*, *Solid State Commun.*, **17** (1975), 27.
- [6] L. F. Mattheiss *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 3745.
- [7] R. J. Cava *et al.*, *Nature (London)*, **332** (1988), 814.
- [8] R. J. Cava *et al.*, *Nature (London)*, **339** (1989), 291.
- [9] J. -M. Herrmann *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78** (1982), 1983.
- [10] R. J. Cava *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42** (1990), 4815.
- [11] T. Huang *et al.*, *J. Mater. Sci.*, in press.
- [12] Y. -H. Xu *et al.*, *Physica C*, **206** (1993), 59.
- [13] B. I. Shlovskii *et al.*, *Springer Series in Solid-State Sciences*, **45** (1984), 76.

MECHANISM OF CONDUCTION IN $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ AND $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$

HUANG TONG-KAI

(*Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 201800*)

TETSURŌ NAKAMURA

(*Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology*)

(Received 17 November 1993)

ABSTRACT

The temperature dependence of resistivity and magnetic susceptibility was measured for both $\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$ systems below room temperature. The results show that the mechanism of conduction is the variable range hopping for both systems at lower temperature. Whereas the two types of mechanism of conduction at higher temperature, are considered the nearest-neighbor hopping ($\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y\text{SnO}_{3-\delta}$) and as the excitation of electrons to the conduction band ($\text{BaSn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$)

PACC: 7220; 8120E