

掺 Ba 的 2201 相的结构与性能的关系

毛志强 季明荣 田明亮 朱警生 张裕恒

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥 230026

(1993 年 4 月 12 日收到)

利用电子衍射方法发现 Ba 的掺杂增强了 Bi 系 2201 相的非公度调制,即沿 b, c 方向的调制周期都明显下降。超导电性研究发现适量 Ba 的掺杂 ($x \leq 0.2$) 可提高 2201 相的 T_c , 但当 $x \geq 0.3$ 时,其 T_c 迅速下降,同时伴随超导相-绝缘相的转变。还利用 X 射线和紫外光电子能谱系统地分析了此体系的电子结构的特征。在此基础上综合地分析了该体系的非公度调制结构、电子结构与超导电性的相互关系,指出这种 Ba^{2+} 对 Sr^{2+} 的同价元素的替代加剧了 Bi-O 层与钙钛矿层间的点阵错配,从而严重地影响了 Cu-O₂ 面的对称特性, Cu-O₂ 面中的 Cu3d 电子态也由此而发生改变(即 Cu3d 电子的库仑关联趋于增强)。在 Ba 的掺杂过程中,正是由于这种 Cu3d 电子态的改变,2201 相才呈现出了超导相-绝缘相的转变。

PACC: 7470V; 7410; 7960; 6414X

一、引言

在高温超导体正常态特性的研究中, T_c 为 7—22K 的 Bi 系 2201 相一直是人们关注的对象,这是因为 Bi 系 2201 相具有很宽的正常态温区,它可以使人们在液氮温区来研究这一低 T_c 相的正常态的传输特性及其反常行为。此外,通过对 Bi 系 2201 相的掺杂(如 $Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6+\delta}$ ^[1] 和 $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_7$ ^[2] 体系),同样可以研究它的超导相到绝缘相的转变行为。

然而,从相图上看, Bi 系 2201 相的成相非常复杂^[3],单相样品的制备非常困难,因此早期在 2201 相方面的工作大多数都是采用 2201 相的多相样品^[4-6]。另一方面, Bi 系 2201 相具有复杂的非公度调制结构,它的超点阵单胞具有单斜的性质,沿 b, c 方向的调制都属于非公度,尤其是它的调制矢量随样品制备条件的变化而发生变化。因此,对于在某一特定的条件下制出的 2201 相样品,用文献所报道的 2201 相的平均结构模型来描述它的结构就很难反映它的真实的微结构特征。那么,在研究 Bi 系 2201 相的正常态的特性时,就必须考虑具体样品的具体结构特征。

就 Bi 系的非公度调制结构而言,文献中的很多作者都认为它与 Bi 系化合物超导电性的关系似乎不大。但 Onoda^[7] 和 Torardi^[8] 等人指出在 Bi 系 2201 相中其非公度的调制结构造成了 Cu-O₂ 面中的 Cu 原子的位置严重地偏离了 ac 面,即严重地影响了 Cu-O₂ 面的对称性,而这种 Cu-O₂ 面对称性的降低才是 Bi 系 2201 相的 T_c 比 Tl 系 2201 相的 T_c (约 90K) 低得多的真正原因。那么,毫无疑问 Bi 系 2201 相中调制矢量

的变化必然影响其超导电性。Ishida 等人^[10]就曾经发现通过特殊的淬火方式可将 Bi 系 2201 相的起始超导转变温度提高到 50K 左右。这种 Bi 系 2201 相的 T_c 增高很可能就源于由淬火造成的调制矢量的变化。因此,系统地研究 Bi 系 2201 相的非公度调制结构与其超导电性的关系就具有十分重要的意义。

我们早期的工作发现在 Bi 系 2201 相中以部分的 Ba 取代 Sr 可以很容易获得很好的 2201 单相样品^[12]。但随着 Ba 掺杂量的增加,2201 相的电性质展示出了类似于掺 La 系 2201 相的特征^[2,13],即出现超导相-绝缘相的转变。本文在此基础上系统地研究了由 Ba 掺杂造成的调制结构及其电子结构的变化特征;由此进一步地分析了 Bi 系 2201 相的非公度调制与其超导电性的关系。

二、实验方法

用固相反应法制备 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$) 体系的系列样品,详细的制备工艺见文献[12]。

晶体结构、微结构的分析分别采用日立公司产的 Rigaku-D/MAX- νA 型转靶 X 射线衍射仪和 H-800 透射电子显微镜。电子显微镜样品的制备分别采用粉末研磨法和离子减薄法。电阻-温度关系的测量采用标准的四引线法,所用 181 型电压表的精度为 10^{-8}V 。光电子能谱的分析在 VGESCALAB MarkII 表面分析系统进行。

三、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的非公度调制结构

图 1(a)~(d) 展示了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系 $x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$ 这四个样品沿 [100] 晶带轴的电子衍射花样。由这四个 [100] 的电子衍射花样即可分别定出与之相应的 2201 相的倒空间中的调制波矢 q^* ($q^* = \beta b^* + \nu c^*$), 见表 1。由表 1 可以看出, 这些掺 Ba 系 2201 相的调制矢量的 b^*, c^* 分量(即 β, ν 值)都随着 Ba 含量的增加而明显增加, 即在

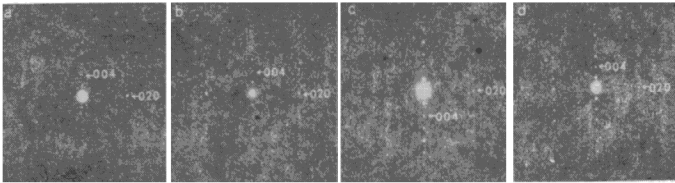


图 1 (a),(b),(d) 分别为样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_y$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.3}\text{Ba}_{0.7}\text{CuO}_y$ 沿 [100] 晶带轴的电子衍射图; (c) 为样品 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CuO}_y$ 沿 $[\bar{1}00]$ 晶带轴的电子衍射图

正空间中沿 b, c 方向的调制周期都明显降低。毫无疑问, 这种调制周期的降低反映了 2201 相中由 Ba 的掺杂所造成的结构畸变的增强。

表1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的调制矢量 q^* 与 T_c^{onset}

x	调制矢量 q^*	$T_c^{\text{onset}}/\text{K}$	相
0	$q_1^* = 0.20b^* + 0.45c^*$	8	多相
0.2	$q_2^* = 0.23b^* + 0.51c^*$	25	单相
0.3	$q_3^* = 0.23b^* - 0.76c^*$	10	单相
0.5	$q_4^* = 0.25b^* + 1.2c^*$	0	单相

四、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的超导电性

图2给出 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.5$) 体系的电阻率随温度的变化关系。

表1中已经指出,除 $x = 0$ 的样品外, $x = 0.2, 0.3$ 和 0.5 的样品都具有很好的2201单相性。然而,图2所示的电阻率的测量结果表明,这种具有不同Ba含量的2201单相样品却表现了明显不同的电性质。当Ba含量 x 由0增加到0.2时,样品的起始超导转变温度(T_c^{onset})由8K增加到25K,但当 $x = 0.3$ 时,其2201相的 T_c^{onset} 又下降为10K,随着Ba含量的进一步增加(即 $x > 0.3$),样品则发生了超导相-绝缘相的转变。此外,适量Ba的掺杂($x < 0.2$)可降低正常态的电阻率,而过量Ba的掺杂($x > 0.2$)却使其正常态的电阻率迅速升高,从图2可以看出,当 $x = 0.5$ 时,此样品的电阻率要比其它样品高出几个数量级。

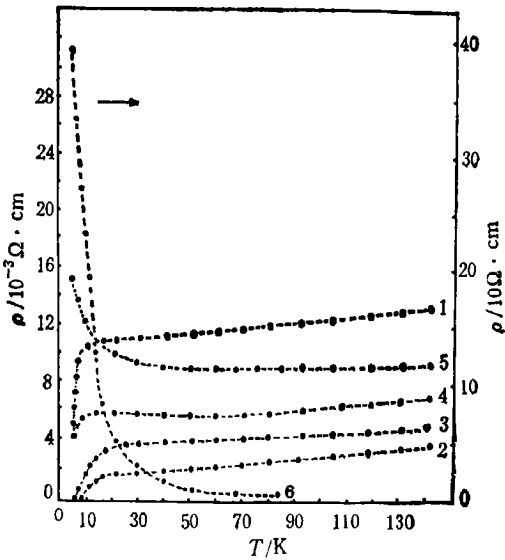


图2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的电阻率随温度的变化关系
曲线1为 $x = 0$; 曲线2为 $x = 0.1$; 曲线3为 $x = 0.2$;
曲线4为 $x = 0.3$; 曲线5为 $x = 0.4$; 曲线6为 $x = 0.5$

五、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系的电子结构

1. $\text{O}1s$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的 XPS 谱分析

图3(a)展示了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 体系 $x = 0, 0.2, 0.5$ 这三个不同Ba含量样品的 $\text{O}1s$ 的XPS谱。比较这三个样品的 $\text{O}1s$ 谱,可以发现三者在531eV附近处的污染信号都很弱,这说明测量时样品表面的清洁度已达到要求。然而,值得注意的是 $\text{O}1s$ 的结合能随着Ba的掺入而发生了非常明显的变化,当 $x = 0$ 时, $\text{O}1s$ 的结合能为528.1eV,而当 $x = 0.2, 0.5$ 时,结合能则为529.1eV,这说明2201相中Ba离子的掺入使得 $\text{O}1s$ 的结合能向高能端偏移1eV左右。再对这三个 $\text{O}1s$ 的谱峰分别进行分解,发现对于 $x = 0$ 的样品整个谱峰可分解为4个分量;而对于 $x = 0.2, 0.5$ 的样品却可分解为5个分量(在图3(a)中分别以1,2,3,4,5来表示)。对于这些不同分量的 $\text{O}1s$ 峰,一般认为它们分别来

自于 2201 相中不同原子层中的氧, Weaver 等人^[14]认为最低结合能分量(即峰 1)可归结为 Cu-O₂ 层的氧原子,中间分量(即峰 2)归于 Sr-O 层中的氧原子,而较高结合能的分量(即峰 3)归结为 Bi-O 面中的氧原子,最高结合能端的分量(即峰 4)则被认为是由于能量损失的特征所引起的。那么,对于 $x = 0.2, 0.5$ 的样品的峰 5 分量,则认为它来自于与掺入的 Ba 离子形成配位键的氧。以上事实表明,2201 相中 Ba 离子的引入改变了其各原子层的氧原子的能级分布。

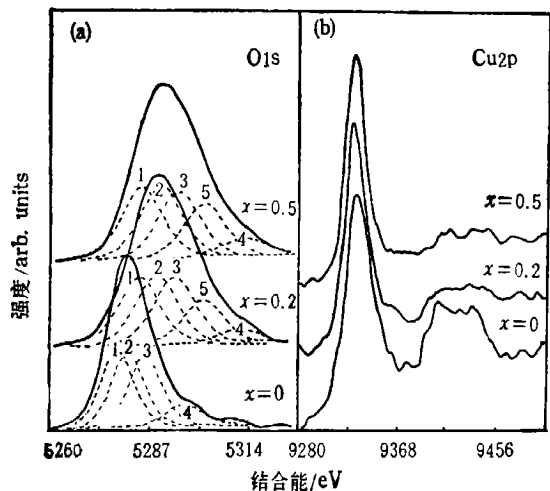


图 3 Bi₂Sr_{1-x}Ba_xCuO_y 体系的 $x = 0, 0.2, 0.5$ 三个样品的 XPS 谱

近呈现一卫星峰。这种 Cu2p_{3/2} 的 XPS 谱峰结构与在其它铜氧化物中(如 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}, La_{2-x}Sr_xCuO_{4-δ}, YBa₂Cu₃O_{7-δ} 和 CuO^[15,16])所测得的 Cu2p_{3/2} 的 XPS 谱基本类似。按照目前对这种铜氧化物的 Cu2p_{3/2} 的 XPS 谱的认识^[17],可以认为 Cu2p_{3/2} 谱中的主峰与卫星峰分别对应于两个不同的终态。在 933eV 附近处的主峰对应于较好屏蔽的 Cu2p⁵3d¹⁰L 终态;而在 942eV 附近处的卫星峰对应于较差屏蔽的 Cu2p⁵3d⁹的终态,这里 L 表示 O²⁻ 离子的电子转移到了 Cu²⁺ 离子上去。与这两个终态相对应的基态(即未被激发的态)分别为 Cu3d⁹ 和 Cu3d¹⁰L, 由于这两个基态的能量很接近,所以两者为 1:1 地混合起来^[18]。现再对这三个不同 Ba 含量的样品的 Cu2p_{3/2} 的 XPS 谱相互进行比较,可以发现随着 Ba 含量的增加,其主峰的峰形与结合能的位置几乎无任何变化,但其卫星峰与主峰的相对强度之比 I_s/I_m 却随 Ba 掺入量的增加而明显减小,当 $x = 0.5$ 时,其卫星峰的发射强度已非常弱,而卫星峰的位置并没有变。这说明 2201 相中 Ba 离子的掺入降低了 Cu2p⁵3d⁹ 终态出现的概率,即与之相应的 Cu3d⁹ 基态成分减少,即 Cu 的平均价态随 Ba 含量的增加呈下降的趋势。

2. UPS 价带谱分析

Bi₂Sr_{2-x}Ba_xCuO_y ($x = 0, 0.2, 0.5$) 体系的这三个不同 Ba 含量样品的 UPS 价带谱示于图

4(a)中,为了更清楚地比较这三个样品在 Fermi 面附近的价带谱的特征,将图 4(a)所示

图 3(b)显示了这三个样品的 Cu2p_{3/2} 的 XPS 谱。它表明三者都在 933eV 附近呈现一主峰,在 942eV 附近

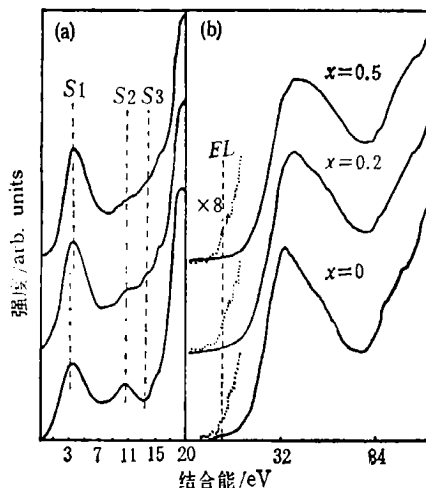


图 4 (a) 为 Bi₂Sr_{2-x}Ba_xCuO_y 体系 ($x = 0, 0.2, 0.5$) 样品的 UPS 价带谱; (b) 为 (a) 中的低结合能区的放大部分($\times 8$)

的低结合能的价带部分放大数倍,并展示于图 4(b)中.从图 4(b)可以发现,这三个样品在低结合能区 ($0 \sim 3.3\text{eV}$) 的谱峰形状非相似,即三者都没有展示很清楚的 Fermi 台阶,而且 Fermi 面附近的态密度都很低,但 $x=0.2, 0.5$ 的样品在 Fermi 面附近的态密度要略高于 $x=0$ 的样品,而在 $x=0.2, 0.5$ 的样品之间并无多大差异.然而,从图 4(a)可以发现,在 $3.3\sim 12\text{eV}$ 的高结合能价带区,三者的谱峰特征出现明显的差异.首先, 3.3eV 附近处的特征峰 S1 随 Ba 含量的增加向高能端产生了微弱的偏移;其次, 10.7eV 附近处的特征峰 S2 的相对强度随 Ba 含量的增加而减弱,但在 S2 附近处的高结合能区(图 4(a)中以 S3 表示)的发射强度却表现出了增强的趋势.因此,从总体上看,高结合能区的价带谱随着 Ba 含量的增加向高能端发生了微弱的偏移.对于不掺杂的 Bi 系 2201 相的价带谱的谱峰特征,人们对其认识已较为清楚,一般认为其价带区的主要部分是由 Cu-O 杂化态贡献的,低结合能处 ($0 \sim 3.3\text{eV}$) 主要具有 O2p 特征,高结合能处 ($3.3\sim 12\text{eV}$) 主要具有 Cu3d 特征,它反映了 Cu 位 3d 电子的库仑强关联^[19,20].依据这一点,就可以认为上述价带谱中的高结合能区的谱峰变化特征实质上反映了 Cu 位 3d 电子的库仑关联的强弱,其关联程度随 Ba 含量的增加有微弱增强的趋势.

六、讨 论

对于 Bi 系氧化物超导相的调制结构,高分辨电子显微镜的研究结果已表明,它起源于 Bi-O 层中 Bi 原子聚集带的周期性分布,从结构角度看,这种 Bi 聚集带的分布产生于 Bi-O 层与钙钛矿层间的点阵错配.对于这种点阵错配,可以认为它是由于 Bi-O 层中的 Bi_2O_3 与钙钛矿层间的晶格不匹配所造成的^[12,13].根据这种晶格不匹配的模型,就能很好地理解上述 2201 相中由 Ba 掺杂所造成的调制矢量的变化特征.众所周知, Ba^{2+} 离子半径较 Sr^{2+} 大,随着 Ba 对 Sr 位的占据,钙钛矿层单胞的尺寸(主要是 a, b 轴的长度)势必要增大^[12],而这种 b 轴长度的增加必然要加剧 Bi-O 层与钙钛矿层沿 b 轴方向的晶格不匹配程度,从而致使 Bi 原子聚集带周期的降低,这一点跟上述的实验结果完全符合.因此,可以认为表 1 所展示的由掺 Ba 所造成的 2201 相的调制矢量的变化,正是起源于 Bi-O 层与钙钛矿层之间的晶格失配程度的变化,即失配加剧,调制增强.

由于 Ba^{2+} 部分地取代 Sr^{2+} 不会直接影响体系的氧含量以及电子密度的分布,那么对于由掺 Ba 所造成的 2201 相的超导电性的变化以及电子结构的变化特征,只能从由掺 Ba 所造成的结构畸变(主要是调制矢量的变化)来加以讨论.根据 Onoda 等人的观点,即调制矢量的特征直接影响到 Sr-O 面和 Cu-O₂ 面的对称性,那么,在 2201 相中,随着由掺 Ba 所造成的 Bi-O 层与钙钛矿层间的失配加剧,与超导电性密切相关的 Cu-O₂ 面中的 Cu-O 原子的构形(即 Cu-O₂ 面的对称性)势必要相应地发生变化,从而直接影响 Cu 和 O 的电子结构特征.上述 XPS 谱和 UPS 谱的测量结果正好反映了这一点,即 O1s 的结合能向高结合能方向偏移, Cu 的平均价态下降,并且 Cu 位 3d 电子的库仑关联趋于增强.这些与超导电性紧密相关的物理量的变化必然要影响到 Bi 系 2201 相的超导电性.

以上结果表明,适量 Ba 对 Sr 的取代可以提高 Cu-O₂ 面的对称性,从而提高 2201

相的 T_c ; 但过量 Ba 对 Sr 的取代, Cu-O₂ 面的对称程度降低, 从而 T_c 下降, 并随之出现超导相-绝缘相的转变。而这种 Cu-O₂ 面的对称程度的高低又是由调制矢量的特征所决定的。调制矢量的特征又取决于 Bi-O 层与钙钛矿层间的晶格失配程度。

- [1] A. T. Fiory, S. Martin, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2627.
- [2] A. Maeda, M. Hase, L. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 6418.
- [3] H. Sawa, H. Fujiki, K. Tomimoto and J. Akimitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), 830.
- [4] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys.* **B68**(1987), 421.
- [5] J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L2080.
- [6] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. W. Hull, Y. Lepage, N. Stoffel and M. Giroud, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 8886.
- [7] J. B. Torrance, Y. Tokura, S. J. Laplaca, T. C. Huang, R. J. Savoy, A. I. Nazzari, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 703.
- [8] G. Xiao, M. Z. Cieplak and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 11824.
- [9] M. Onoda and M. Sato, *Solid State Commun.*, **67**(1988), 799.
- [10] C. C. Torardi, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. Mccarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 225.
- [11] T. Ishida and T. Sakuma, *Physica C*, **167**(1990), 258.
- [12] 毛志强, 博士论文, (中国科学技术大学, 1992), 23 页.
- [13] Mao Zhi-qiang, Yang Li, Fan Cheng-gao, Wang Nan-lin, Yao Zhen, Wang Yu, Ji Ming-rong, Zhang Yu-heng, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993), 591.
- [14] J. H. Weaver, H. M. Meyer, T. J. Wagener *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 4668.
- [15] K. Tanaka, H. Takaki, K. Koyama and S. Noguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**(1990), 1658.
- [16] E. Z. Kureau and L. D. Finkelstein, *Inter. J. Mod. Phys.*, **B5**(1991), 1097.
- [17] Donald M. Ginsberg, *Physical Properties of High Temperature Superconductors II* (Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1990).
- [18] 沈电洪, 物理, **20**(1991), 207.
- [19] S. Massida, J. Yu and A. J. Freeman, *Physica C*, **152**(1988), 7051.
- [20] A. Weidinger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 957.

CORRELATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES IN Ba-DOPED Bi-2201 PHASE

MAO ZHI-QIANG JI MING-RONG TIAN MING-LIANG ZHU JING-SHENG ZHANG YU-HENG

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

(Received 12 April 1993)

ABSTRACT

In this article, it is revealed that the Ba substitution intensifies the incommensurate modulation of the Bi-2201 phase, namely the wavelengths of the modulation along b and c directions show obvious decrease. The study of superconductivity of the Ba-doped 2201 shows that the appropriate substitution of Ba for Sr ($x \leq 0.2$) can raise the T_c of 2201 phase, but as x exceeds 0.3, T_c decreases sharply, simultaneously accompanied with the superconductor-insulator transition. In addition, the characteristic feature of electronic structure of the Ba-doped 2201 phase is also studied by use of the XPS and UPS spectra. Based on all these experimental results, the relation between incommensurate modulation structure, electronic structure and superconductivity for the Bi-2201 phase are discussed comprehensively, indicating that the replacement of Ba^{2+} for Sr^{2+} intensifies the mismatch between Bi-O layers and perovskite blocks, and the enhancement of this mismatch influences the symmetry of Cu-O₂ planes seriously, just for this reason the variation of electronic state of Cu3d takes place (i.e. the degree of the coulomb correlation of the Cu3d electrons tends to be intensified). In the process of Ba-doping, just due to the variation of Cu3d electrons, the 2201 phase undergoes a superconducting-insulating phase transition.

PACC: 7470V; 7410; 7960; 6414X