

铁掺杂 Tl-1223 超导相的额外氧缺陷研究^{*}

李 阳^{1,2,4)} 曹国辉^{1,3)} 王耘波^{1,3)}
马庆珠¹⁾ 熊小涛¹⁾ 马如璋¹⁾ 陈 宁¹⁾ 郭应焕³⁾

1)(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

2)(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

3)(中国科学院核分析技术开放实验室, 北京 100081)

4)(中国科学院国家超导实验室, 北京 100081)

许祝安 张晓俊 王劲松 焦正宽

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

彭获田 周思海

(长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

(1995 年 4 月 18 日收到)

在铁掺杂的 Tl-1223 相中, 铁对超导电性有明显的破坏作用, 霍尔系数测量、热重分析和穆斯堡尔谱表明占据铜晶位的铁杂质原子不仅直接破坏 CuO_2 面的完整性而使超导转变温度降低, 更重要的是铁的掺入诱导了额外氧原子进入晶格, 形成了对载流子的强局域束缚作用, 致使载流子浓度随铁掺杂量呈线性下降. 额外氧导致了与其近邻的铁和铜原子产生了偏离 CuO_2 平面的位移, 从而形成新的铁-氧配位. 针对额外氧缺陷精细结构的讨论, 对研究额外氧和阳离子在 CuO_2 平面上的无序排列对载流子的局域束缚效应具有重要意义.

PACC: 7470V; 7220; 3340

1 引 言

自从高 T_c 氧化物超导体问世以来, 人们对 La 系、Y 系、Bi 系和 Tl 系超导体中各类掺杂对微结构的影响进行了广泛的研究. 人们越来越深刻地认识到仅仅了解铜氧化物的平均结构是远远不够的, 因为超导性质强烈地依赖于结构缺陷以及缺陷的排列方式. 对于高温超导体来说, 某些掺杂特别是针对 Cu-O 导电层用其他 3d 元素替代铜的掺杂对超导电性有破坏作用^[1-3]. 高 T_c 铜氧化物超导体有很短的相干长度, 这一内禀特性决定了各类掺杂所引起的结构细节上的变化对超导电性和其他物理性能都有很大的影响. 首先 3d 元素掺杂引起 Cu-O 面的结构和配位的变化, 并使得有掺杂的 Cu-O 面上的有效化合价改变, 特别是额外氧的分布及占位方式是一个重要的研究课题. 掺杂构成的结构缺陷引起载流子浓度和反铁磁交换作用的变化, 这与超导电性有密切的联系^[4]. Cu-O 导电层上的 3d 元素掺杂直接导致了轨道原有排列的改变, 而且 3d 元素的大磁矩引起局域的反铁磁有序

^{*} 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

的降低,还有磁拆对作用的存在,这些效应都促使 T_c 随铁掺杂的增加而迅速下降.因此研究这类 3d 元素掺杂所导致的超导破坏机制,对进一步研究高 T_c 超导电性有重要意义.

在分析 Y-123 结构氧化物超导体 3d 元素掺杂效应时^[5-8],始终受到 3d 原子是占据 Cu 的链晶位还是占据平面晶位的问题困扰,因为根据电荷转移模型 CuO_2 平面和 Cu-O 链对超导电性所起的作用不同,它们分别对应于电荷库层和导电层.因此从纯粹物理的角度来看,研究 3d 元素掺杂对载流子浓度和超导电性的影响问题,Tl 系超导体比 Y 系更有意义,因为 Cu 只处于 CuO_2 导电层中,这可使问题简化并降低由于 3d 元素同时占据导电层和电荷库层所带来的各种不确定度.因此在没有 Cu-O 链结构的 Bi 系和 Tl 系超导体中,详细研究 Fe 对 Cu 替代后杂质原子的占位,以及掺杂对载流子浓度的影响,对于理解铁掺杂对超导电性的破坏是十分重要的.

本课题的研究重点是利用霍尔效应、热重分析和穆斯堡尔谱等实验分析手段以及有效价键理论计算研究在有铁掺杂的 Tl 系超导体中,额外氧缺陷对载流子浓度和超导电性的影响.

由于制备高质量 Tl 系超导材料相当困难,有关 Tl 系载流子浓度的研究还相当缺乏.针对具有 Tl-O 双层结构的 Tl-2223 相的霍尔系数研究表明^[9],霍尔系数为正值且随温度下降有一个弱的上升趋势,令人吃惊的是尽管 T_c 高达 120—125K,但是载流子浓度却很低(每个铜离子只有约 0.1—0.15 个空穴).有关 3d 元素掺杂对 Tl 系微结构和载流子浓度的影响,以及它们与超导电性的关系的研究还相当欠缺,特别是对具有 Tl-O 单层结构的 Tl-1223 超导体的这方面研究尚未见报道.本文着重研究了掺铁 Tl-1223 相中铁含量与超导电性和载流子浓度的关系,借助于有效价键的模型计算,讨论铁掺杂引起的晶体局域结构的变化——额外氧的进入和铁原子的位移.并结合穆斯堡尔谱的实验结果,建立了杂质原子和额外氧原子的位移关系.

2 实 验

不同铁掺杂量的 Tl-1223 相样品通过固相反应法制备.为便于对不同铁含量样品进行分析比较,所有样品均采用相同的制备工艺^[10].首先将适量化学纯 BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , CuO 和 Fe_2O_3 (^{57}Fe 丰度 83%),按照名义组分 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_z$ (其中 $x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ 和 0.05) 均匀混合,在 890℃ 烧结 30 h,以期形成具有上述名义组分的中间相.随后再在此中间相中根据 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{9+y}$ 的名义配比,掺入适量 Tl_2O_3 和 PbO ,研磨均匀加压成型后,在 940℃ 通氧气氛下烧结 10 h.最后随炉冷却至室温.

超导样品的交流磁化率是利用交流互感电桥测定的.用常规四接头方法测量样品电阻时所用的工作电流为 10 mA.不同铁含量样品的热重分析(TG)是 Perkin-Elmer 热重分析仪完成.穆斯堡尔谱测量利用牛津 MS-500 穆斯堡尔谱仪完成. ^{57}Co 放射源被置于室温下并被按三角波方式驱动.所测得的穆斯堡尔谱用 $\alpha\text{-Fe}$ 室温谱标定.利用日本理学旋转阳极 D_{max} /RC X 射线衍射仪对各种样品进行物相分析.霍尔效应是在常规的霍尔系数测

量仪上完成的,工作磁场 2T,工作电流 100 mA.

3 结果与讨论

具有不同 Fe 含量样品的 X 射线衍射谱表明 Tl-1223 结构相构成了所有多晶样品的主相,各主要强衍射峰都可以用结构参数约为 $a=0.38\text{ nm}$ 和 $c=1.54\text{ nm}$ 的四方晶格指标化.各样品中除了 Tl-1223 主相外,还有占体积份额很少的杂相,如 Tl-1212 结构相和 BaPbO_3 等,它们是其他弱衍射峰的来源.在 Fe 对 Cu 的掺杂浓度小于 5% 的情况下,我们没有观察到样品中的剩余 Fe_2O_3 .在 $x \leq 5\%$ 的低浓度掺杂下,没有观察到晶体结构的明显变化和结构相变.此外利用 Si 内标还仔细测量了有铁掺杂的 Tl-1223 相的晶格参数 $a(x)$ 和 $c(x)$ 随 Fe 含量增加的变化情况,如图 1 所示.当铁掺杂增加时,晶格参数 c 有下降的趋势,而晶格参数 a 则基本保持不变.

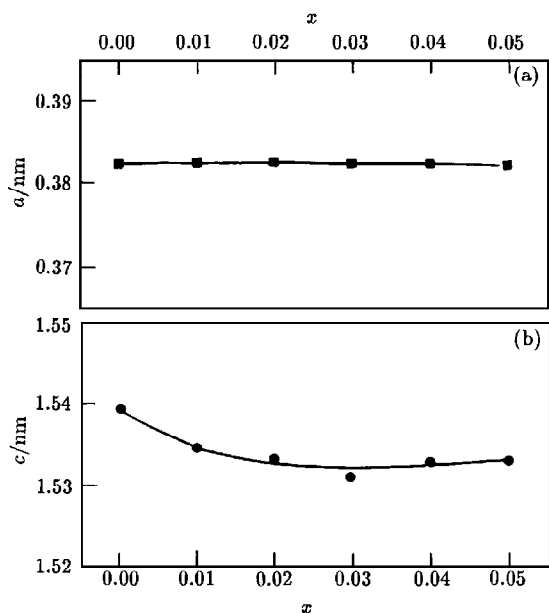


图 1 不同铁掺杂量的 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{9+y}$ 样品的晶格参数 $a(x)$ (a) 和 $c(x)$ (b)

由于铁和铜在原子尺寸和电子结构上的相似性,铁掺杂原子将占据铜的晶位.三价铁离子替代二价铜离子后将引发许多结构性质和化学性质上的变化, Fe^{3+} 离子有可能吸收额外氧进入晶格形成结构缺陷和结构畸变.尽管这些缺陷和畸变可能是在点缺陷尺度上,但是由于氧化物超导体的相干长度比较短,因此小尺寸的结构缺陷对载流子的局域束缚作用和对超导电性的影响是非常重要的.

为了进一步确认额外氧的存在并研究铁掺杂后有可能导致 Tl-1223 相中的氧重新分布,特别是得到占据铜晶位铁离子的掺杂量与额外氧含量的关系,我们通过热重分析手段测量了几乎经历完全相同热历史的铁掺杂样品和不含铁样品的氧含量的差别.图 2 描述了铁掺杂量 $x=0.05$

的样品在 Ar 气氛下的升温 and 降温过程中热重分析曲线.为了避免样品在高温下 Tl 和 Pb 成分的挥发,升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率每分钟 $10\text{ }^\circ\text{C}$.我们从图 2 可以看到,在升温过程中的 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,样品有明显的失重,这个失重过程在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 接近饱和,失重量达 0.67% .图 2 中的降温过程 TG 曲线平坦,没有进一步的失重和增重过程,这表明样品的气体释放已经在升温时完成而且在 Ar 气氛保护下样品在降温时没有吸氧过程.为了确认在升温过程中 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的失重对应于额外氧的释放,我们将在 Ar 气氛保护下经历了一个升降温循环的样品重新升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$,取消 Ar 气氛保护,使之与大气接触,发现样品重新增重

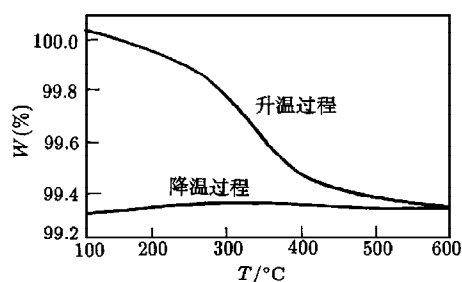


图2 $x=0.05$ 样品升温和降温过程的热重扫描曲线
在 Ar 气氛下,升降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

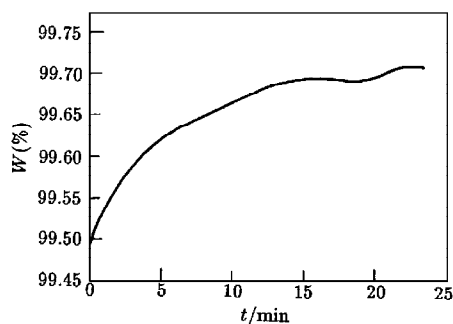


图3 $x=0.05$ 样品经历了升温和降温过程后,在
 350°C 取消 Ar 气保护样品的吸氧过程

(如图 3 所示),这对应于样品的重新吸氧过程.样品这种可逆的失重和增重进一步证实了铁掺杂诱导的额外氧的存在.通过对不同铁掺杂量样品的热重对比分析,可以得到额外氧释放量与铁含量的关系.铁含量分别为 $x=0$ 和 $x=0.05$ 样品的升温 TG 扫描曲线如图 4 所示.从图 4 中可以看到, $x=0$ 样品失重约 0.4% ,而 $x=0.05$ 样品失重约 0.67% ,铁含量高的样品失重更加明显,最直接的解释是铁掺杂所导致的进入晶格的额外氧在升温时被热激活而释放出来.实际上,在样品升温过程中引起失重的原因很多,主要包括两部分.首先是样品表面吸附物的蒸发及样品自身成分如 Tl, Pb 的挥发等等,这部分重量损失对具有几乎相同的制备过程和名义组分的样品来说是相同的,因为两个样品在升温时都要经历类似的表面吸附物的蒸发和 Tl, Pb 的挥发过程,这显然与低水平掺杂下的铁含量无关.另一部分重量损失对于铁含量则是至关重要的,它来源于结构中的额外氧的逸出,因为额外氧引起的结构缺陷会使完整晶格能量升高,处于亚稳态.从图 4 看到,在 600°C 附近两个样品的热重变化都接近饱和,至此假设额外氧已经基本析出,我们所感兴趣的是两个样品的失重差,它直接来源于不同铁含量所引发的不同的额外氧含量.如将铁掺杂量 $x=0$ 和 0.05 的 Tl-1223 相的分子式分别记为 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_9$ 和 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{9+y}$, 这时它们的分子量分别为 812.84 和 $812.84 + \text{O}_y$, 两个样品的失重差来源于额外氧的贡献,即

$$\text{O}_y / (812.84 + \text{O}_y) = 0.27\%. \quad (1)$$

由方程 (1) 计算得到每个单胞内额外氧 O(e) 的重量 $\text{O}_y = 2.20$, 折合成 0.137 个氧.对于铁含量 $x=0.05$ 的样品,相当于每掺杂 1 个 Fe 原子将导致 0.9 个额外氧进入晶格.据此,分子式中额外氧一项可以记为 $\text{O}_y = \text{O}_{2.7x}$. 从对 Tl-1223 超导体的分析结果看,它十分类似于 Tarascon 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3 - x\text{Co}_x\text{O}_{7+\delta}$ 中观察到的 Co 掺杂后

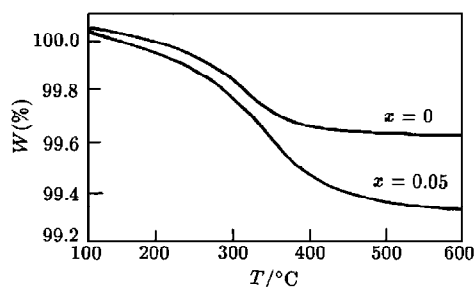


图4 不同铁含量($x=0$ 和 $x=0.05$)样品的升温热
重扫描曲线 Ar 气氛下升温至 600°C , 升温速率
 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

引入额外氧的结果^[5].很明显,额外氧在晶格中的占位以及带来的载流子浓度的变化仍然是我们所关心的重要课题.

对于含铁的 Tl-1223 样品的零电阻温度和霍尔系数测量表明,零电阻温度 T_{co} 和霍尔载流子浓度与铁含量 x 有明显的线性下降关系.这种 $T_{co}-x$ 和 n_H-x 的线性对应关系是超导体重要内禀物理和结构性质的反映.铁掺杂导致 T_{co} 下降来源于 Fe 占据 Cu 晶位直接破坏了 CuO_2 面的完整性,这不但涉及 $3d-2p$ 电子的杂化作用的变化而引起的 Cu-O 面上正负离子的氧化还原态的变化,进而降低载流子浓度,同时 Fe^{3+} 离子有可能吸收额外氧进入晶格而形成额外氧缺陷,额外氧将强烈地局域化束缚载流子,使载流子浓度随着铁含量的增加而下降.

我们结合载流子浓度与铁掺杂量的线性规律,同时考虑到热重实验分析中得到的每掺杂一个 Fe 就有 0.9 个额外氧进入晶格并利用有效价键理论^[11]计算得到了额外氧的有效化合价为 $[\text{O}(e)] = -2.17$.从 Tl-1223 相的晶体结构来看,Fe 替代 Cu 后,被 Fe 拉入晶格的额外氧将最有可能占据两相邻 Cu-O 层之间靠近 Fe 且空隙最大的位置,即 Ca 离子层上 Ca 四方点阵的中心间隙位置(如图 5(b)和(c)所示).由于两个相邻 Cu-O 面间距仅 0.3319 nm,所以额外氧进入晶格后将沿 c 方向撑大相邻 Cu-O 层上的 Fe 和 Cu 之间的距离,以使 Fe-O(e)和 Cu-O(e)的键长更接近其稳定值.进一步的有效价键理论计算表明处

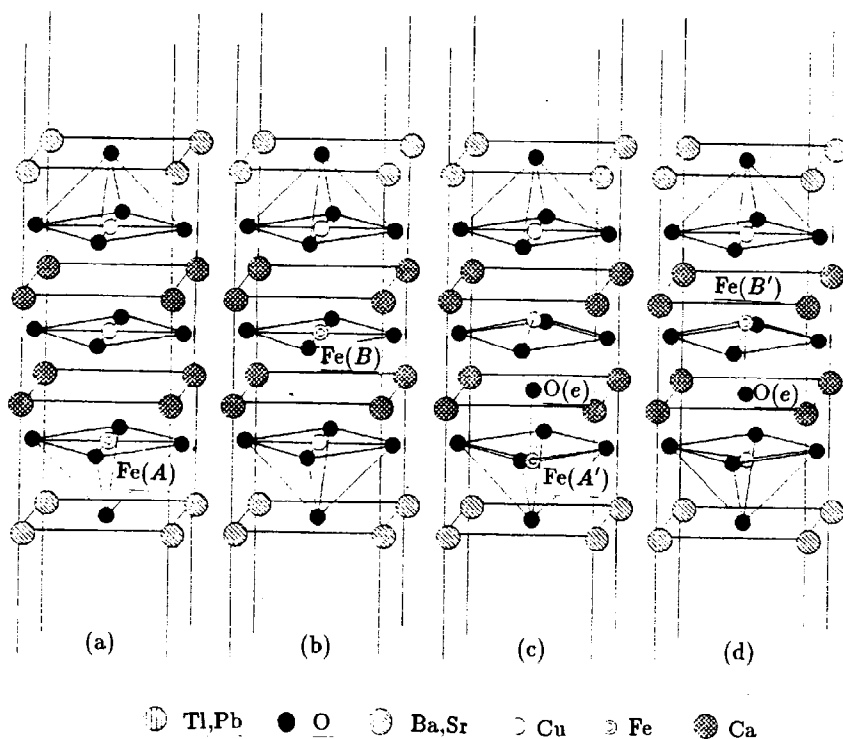


图5 在铁掺杂的 Tl-1223 相中,铁占据铜晶位后可能形成的四种不同的局域环境,分别用 Fe(A), Fe(B), Fe(A') 和 Fe(B') 表示

于 Ca 层间隙位置的额外氧 O(e), 若保持其化合价为 -2.17 , 则必将撑开它与 Fe 和 Cu 的间距, 使 Fe 和 Cu 产生一个偏离其原来位置约 0.017 nm 的位移, 如图 5(b) 和 (c) 所示. Fe 和 Cu 这种与额外氧有关的局域位移, 造成了随掺杂量逐渐增高的 CuO_2 平面排列的无序, 这也正是铁掺杂使载流子局域化的重要原因之一. 铁掺杂导致的阳离子相对于 CuO_2 网络中心的位移, 也在 Y-124 超导相中存在^[12,13].

有关铁掺杂的 Tl-1223 相的穆斯堡尔谱测量, 进一步证实了上述有关额外氧导致铁离子位移的讨论. 为了清楚地阐述铁离子的局域占位, 我们先来看 Tl-1223 相的晶格结构, 如图 5 所示. 铁掺杂样品中, 由于 Fe 和 Cu 在离子尺寸和电子结构等诸多方面的相似性, Fe 进入晶格后将占据 Cu(1) 和 Cu(2) 晶位, 分别形成局域 Fe-O 四配位的 Fe(A) 晶位和局域 Fe-O 五配位 Fe(B) 晶位 (如图 5(a) 所示). 正如前面所讨论的那样, 铁掺杂还将诱导额外氧进入晶格, 造成铁晶位局域晶格畸变, 使铁(铜)离子相对于 Cu-O 平面产生位移, 形成新的 Fe(A') 和 Fe(B') 晶位 (如图 5(b) 和 (c) 所示). 有铁掺杂的 Tl-1223 样品的穆斯堡尔谱进一步证实了上述结论. 不同铁含量的穆斯堡尔谱 (图 6) 表明, 谱形由多个四极劈裂双峰叠加而成, 其谱线宽度远大于铁的自然线宽, 表明了铁离子有多种局域环境. 根据铁占据铜位可能形成如图 5 所示的四种局域晶位, 因此将穆斯堡尔谱按照四种晶位进行指认, 所得到的实验上有关铁离子超精细相互作用参数如表 1 所列. 另一方面, 我们又在理论上根据点电荷-有效价键模型, 在有额外氧和无额外氧的结构框架上计算得到了四种铁晶位的四极劈裂的理论值 (表 1). 四极劈裂的理论值与实验谱形的拟合值相接近, 再次证实了从载流子浓度实验中分析得到的额外氧与铁离子的位置关系. 由于文章篇幅的限制, 有关利用点电荷-有效价键模型理论计算四极劈裂的理论值以及额外氧与铁离子的位移关系的详细讨论, 将另文发表.

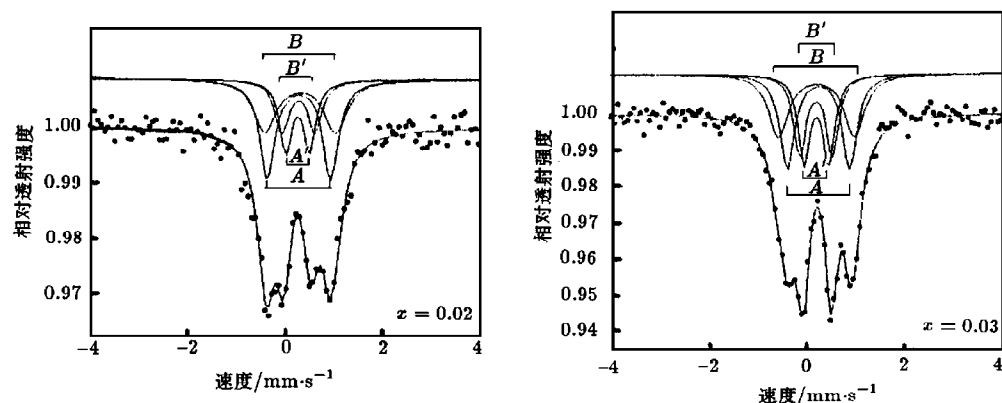


图 6 在室温下 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{9+y}$ ($x = 0.02$ 和 $x = 0.03$) 的穆斯堡尔谱

表 1 室温下(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})₂Ca₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{9+y}($x=0.02$ 和 0.03)穆斯堡尔谱参数¹⁾

x	晶 位	IS/mm·s ⁻¹	QS _E /mm·s ⁻¹	QS _T /mm·s ⁻¹
0.02	Fe(A)	0.258	1.299	1.273
	Fe(B)	0.278	1.450	1.388
	Fe(A')	0.229	0.484	0.303
	Fe(B')	0.242	0.675	0.543
0.03	Fe(A)	0.245	1.272	1.273
	Fe(B)	0.202	1.540	1.388
	Fe(A')	0.205	0.497	0.303
	Fe(B')	0.195	0.660	0.543

1)IS 为相对于 α 铁的同质异能移位;QS_E 为四极劈裂实验值;QS_T 为四极劈裂理论值

4 结 论

利用霍尔系数测量、热分析和穆斯堡尔谱等多种实验手段并结合有效价键模型计算,研究了(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})₂Ca₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{9+y}超导体中由于铁掺杂所诱导的额外氧缺陷对载流子浓度和微结构的影响.在低浓度掺杂水平上($x=0-0.05$),铁掺杂样品的超导转变温度与载流子浓度有非常明显的对应关系,零电阻温度 T_{∞} 随铁掺杂量线性降低,而霍尔系数测量结果也表明霍尔载流子浓度随铁含量 x 的增加呈线性下降趋势,热重分析(TG)结果表明化合价较高的 Fe³⁺ 离子替代 Cu²⁺ 离子后将有可能诱导额外氧进入晶格而形成额外氧缺陷.在电荷转移模型基础上并借助于有效价键的理论计算,可以得到载流子浓度的降低来源于额外氧缺陷对载流子的强局域化的束缚作用.同时,额外氧所引起的 Cu-O 面的畸变也使得超导转变温度降低.在此基础上还分析讨论了额外氧缺陷的局域结构,包括氧的占位和 Fe, O 的位移关系,并在此额外氧缺陷模型结构上利用点电荷-有效价键理论计算了铁晶位上的电场梯度,计算结果与穆斯堡尔谱实验值相一致,进一步证实了本文中有关额外氧缺陷的理论分析所得到的结论.

[1] T. A. Vanderah, Chemistry of Superconductor Materials, (Noyes Publications, Park Ridge, 1992), p. 90.
[2] Li Yang, Ma Ru-zhang and Cao Guo-hui, *Physica*, **C177**(1991), 36.
[3] Yunbo Wang, Sihai Zhou, Xiaotao Xiong and Yang Li, *Chinese J. Low Temp. Phys.*, **15** suppl(1993), 169.
[4] R. W. Qiao and Z. X. Zhao, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1991), 307.
[5] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
[6] J. Clayhold, S. Hagen, Z. Z. Wang, N. P. Ong, J. M. Tarascon and P. Barboux, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 777.
[7] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5932.
[8] J. Clayhold, N. P. Ong, Z. Z. Wang, J. M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 7324.
[9] J. Clayhold, N. P. Ong, P. H. Hor and C. W. Chu, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7016.
[10] H. T. Peng, X. Y. Lung, S. H. Zhou, Z. W. Qi, Y. S. Wu, J. P. Chen, Y. Zhong, B. S. Cui, J. R. Fang and G. H. Cao, *Supercond. Sci. Technol.*, **6**(1993), 790.
[11] I. D. Brown, in: Structure and Bonding in Crystals, ed. M. O'Keefe and A. Navrotsky, (Academic Press, New York,

1984). Vol. II, p. 1.

[12] P. Boolchand and D. McDaniel, *Hyperfine Interactions*, **72**(1992), 125.

[13] Li Yang, Zhao Zhong-xian, Wang Yun-bo, Cao Guo-hui and Ma Ru-zhang, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 5233.

EXTRA OXYGEN DEFECT INDUCED BY Fe-DOPING IN TI-SYSTEM SUPERCONDUCTOR

LI YANG^{a, b, d)} CAO GUO-HUI^{a, c)} WANG YUN-BO^{a, c)} MA QING-ZHU^{a)} XIONG XIAO-TAO^{a)}

MA RU-ZHANG^{a)} CHEN NING^{a)} GUO YING-HUAN^{c)}

a)(*University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*)

b)(*International Centre for Materials Physics, Academia Sinica, Shenyang 110015*)

c)(*Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Academia Sinica, Beijing 100080*)

d)(*National Laboratory for Superconductivity, Academia Sinica, Beijing 100080*)

XU ZHU-AN ZHANG XIAO-JUN WANG JIN-SONG JIAO ZHENG-KUAN

(*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

PENG HUO-TIAN ZHOU SI-HAI

(*Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012*)

(Received 18 April 1995)

ABSTRACT

In Fe-doped Tl-1223 superconducting phase, Fe-dopants significantly destroy superconductivity. Hall coefficient, thermogravimetric measurements and Mössbauer effect show that Fe-dopants not only directly destroy the integrity of Cu-O layers to low superconducting transition temperature, but also induce extra oxygen to enter lattice. These extra oxygen defects can strengtheningly bind carriers in Cu-O layers, Such binding effect gives rise to decreasing of the carrier density with Fe-doping level increasing. In addition, the extra oxygen results in a deviation of its neighbouring Fe(Cu) from center of Cu-O network, and form a new Fe-O coordination. It is important for high- T_c superconducting mechanism to study the structural details and carrier-binding effect of extra oxygen defect on superconductivity.

PACC: 7470V; 7220; 3340