



行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

以延展X光吸收之精細結構 (EXAFS) 研究鈣摻雜對RE-123系統
中氧結構之影響

EXAFS Studies of the Effect of Ca Doping on Oxygen Ordering in RE-123
System

計畫編號： NSC 87-2613-M-032-001

執行期限： 86年 8月 1日 至 87年 8月 31日

主持人：張經霖 執行單位：淡江大學 物理系

一、中文摘要(關鍵詞：X-光吸收精細結構，高溫超導，鈣摻雜，離子尺寸，氧排列)

本計劃以 EXAFS 分析 $RE_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 。RE L_{III}-edge及Ca K-edge 用來測量RE及鈣位置的周圍環境，以及鈣摻雜量對其配位數與鄰原子之距離產生的影響，Cu K-edge用來測量銅氧鏈結構中的氧排列受到鈣摻雜以及即當RE位置的離子尺寸改變時產生的變化。分析結果提供了RE-123系統中鈣摻雜與RE位置離子尺寸造成晶體結構，尤其是氧排列的變化與導電性質改變的詳細資料，對探討RE-123系統高溫超導體的基本機制進行進一步的了解。

Abstract

(Keywords: EXAFS, superconductor, oxygen ordering, Ca doping, ion size.)

This project utilize EXAFS to analyze a series of $RE_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high temperature superconductors. The local environment around RE and Ca sites will be probed by RE L_{III}-edge and Ca K-edge spectra which provide information on the coordination number and near-neighbor distances. Cu K-edge spectra probe the oxygen arrangement around the Cu atoms.

The results provide detailed information about the correlations of the changes in crystal structure, especially oxygen ordering, and the superconductivity in RE-123 system due to Ca doping and the ion size at the RE site.

二、計畫背景、緣由與目的

稀土鋇-銅-氧 $REBa_2Cu_3O_7$ (RE-123) 高溫超導體在摻入些許的雜質後，可使其常態電性及超導性質產生可觀的改變，這個摻雜 (doping) 與超導性質的互動關係已經成了探討高溫超導機制的重要線索。

Ca 取代部分 RE 原子的摻雜系統具有其獨特的研究價值，因為 Ca 以其+2 價離子取代 RE 的+3 價離子位置後，使得系統中自由載子電洞增加，加強了其金屬性這個結果根據傳統的觀念應該使其超導性質更為改善 (可能導致超導臨界溫度 T_c 增加) [1]，但是多數實驗發現在多氧 (fully oxygenated) 的情況下鈣摻雜的 RE-123 系統會因為過摻雜 (over doped) 而使 T_c 隨鈣的增加而降低[2]，於是鈣的增加是否會增加系統中有效的自由載子濃度成了重要的課題，在國際間密集的研究探討下，獲得了以下幾點的認定：在 $RE_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Ca RE-123 $x < 0.3$) 的系

統中的電洞濃度確實隨鈣的增加而增加，銅和氧的價數不變，晶格常數也維持不變[3]， T_c 則隨鈣增加而下降，其原因在於鈣的摻入會同時引發系統內產生氧的空缺 (oxygen vacancy)，於是鈣帶入的額外電洞被此氧的空缺抵銷了[4]，更進一步研究發現在多氧的樣品中，超導臨界溫度 T_c 因鈣摻入而下降，但在少氧 (oxygen deficient) 的樣品中， T_c 可因鈣摻入而回升[5]。很顯然的鈣摻雜引起了系統內氧的改變和電洞的改變，而這些變化是發生在 $\text{Cu}(2)\text{-O}$ 面上或是 $\text{Cu}(1)\text{-O}$ 鏈上則仍然沒有定論[6]。

本計劃採用 EXAFS 在 RE L_{III} -edge, Ca 和 Cu K-edge 的量測對以上的問題以及 RE 位置上的原子尺寸對於區域環境的影響進行了解。

三、研究方法及成果

實驗所需之樣品一部分在淡江大學製造，一部分由清華大學提供，皆以固態反應法製造，樣品的品質均由 X 光繞射儀及 R-T 測量系統進行檢測。EXAFS 實驗在同步輻射研究中心 (SRRC) 進行。

EXAFS 可以提供某一特定原子周圍結構的訊息與 X 光繞射或中子繞射所提供的訊息不同但有互補的意義。在對 Ca-RE-123 系統的實驗研究文獻中可以發現關於結構的資訊多來自 XRD 及中子繞射，EXAFS 對此系統的研究是具有非常重要的意義的，因為不論是早期對 Ca 的摻雜進駐 RE 或 Ba 的質疑或 Ca 在 RE 位置上的配位數的爭議乃至最近關於 $\text{Cu}_1\text{-O}$ 氧鏈結構與 $\text{Cu}_2\text{-O}$ 平面間的距離變化的關係的種種疑問都可經由本計畫預定之實驗的結果獲得更深入的瞭解。我們在 RE=Nd, Gd, Ho 的系統中解析出鈣摻雜對 $\text{Cu}_1\text{-O}$ 鏈與 $\text{Cu}_2\text{-O}$ 面結構上氧排列的影響以及在固定鈣的摻雜濃度時探討 RE 離子尺寸對兩個 $\text{Cu}_2\text{-O}$ 面間距離的影響及其與氧排列的關連

性。本計畫的結果有助於瞭解 RE-123 系統高溫超導的機制。

四、結果與討論

(一)、Gd 與 Ho L_{III} -edge:

FIG. 1(圖1)為 Gd L_{III} -edge 的 X 光吸收光譜之傅立葉轉換圖形對照，第一配位層 Gd-O 為圖中第一個峰，其內包括 Gd-O(2) 與 Gd-O(3) 兩種鍵距，從原子結構計算知兩者僅相差 0.03 埃，且因為第一配位層 Gd-O(2)、Gd-O(3) 與第二配位層 Gd-Cu(2) 的相對振幅比值為 100.000%、96.123%、94.445%，由此約略可知 Gd-O(2)、Gd-O(3) 對第一個峰的貢獻相差不大，所以無法明顯從第一個峰分出兩者。而第二配位層 Gd-Cu(2) 則為圖中第二個峰。但因第三配位層以上包含 Gd-Ba、Gd-Gd、Gd-Ca 等不同原子的散射貢獻，較難精確區別每個單一原子的鍵長。根據最佳湊合的結果得到的參數，可以看出隨著摻雜濃度增加，第一配位層 Gd-O(2)、Gd-O(3) 與第二配位層 Gd-Cu(2) 的鍵長、配位數並無改變，而德拜瓦勒因子隨鈣摻濃度增加而增加。

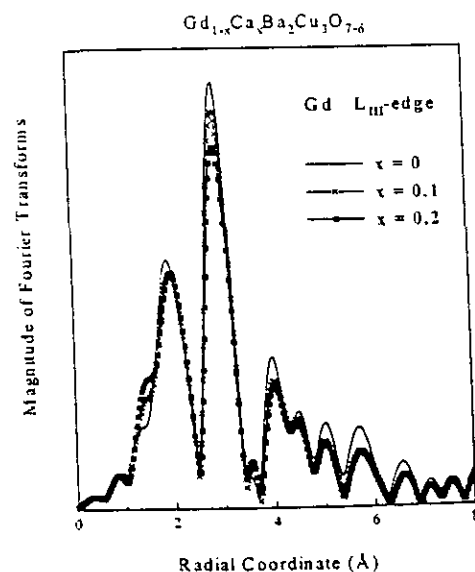


FIG. 1

Ho L_{III}-edge 的 X 光吸收光譜之傅立葉轉換圖形與 Gd L_{III}-edge 非常相似，第一配位層 Ho-O 為圖中第一個峰，其內包括 Ho-O(2)與 Ho-O(3)兩種鍵長，從原子結構計算知兩者相差 0.04 埃，且第一配位層 Ho-O(2)、Ho-O(3)與 Ho-Cu(2)的相對振幅比值為 100%、95.887%、96.260%，可此知 Ho-O(2)、Ho-O(3)對第一個峰的貢獻相當，所以無法明顯從第一個峰分出兩者。而第二配位層 Ho-Cu(2)則為第二個峰。因為第三配位層以上包含 Ho-Ba、Ho-Ho、Ho-Ca 等不同原子的散射貢獻，較難精確區別每個單一原子的鍵長。從湊合的結果得到的參數，可以看出隨著鈣的摻雜濃度增加，第一配位層 Ho-O(2)、Ho-O(3)與第二配位層 Ho-Cu(2)的鍵長、配位數並無改變，但德拜瓦勒因子卻明顯增加，從濃度 x=0 到少量鈣摻雜 x=0.1 會使原子的靜態亂序變大，但 x=0.1 到 x=0.2 的改變則不大。

(二)、Ca K-edge:

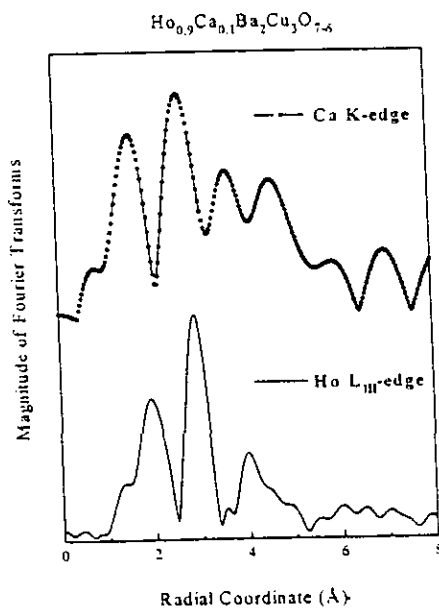


FIG. 2

我們在DCM光束線上所量測得之Ca K-edge的EXAFS之數據，經過處理獲得傅立葉轉換圖形，見FIG. 2 (圖2)。比較 Ho_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{7-x}樣品之Ca K-edge與Ho L_{III}-edge數據，約略看出第一配位層與第二配位層的峰形相似，由此可定性地說明在樣品中Ca的摻雜是取代Ho的位置，至於造成Ca K-edge吸收光譜圖中雜訊過多的主因，則是由於Ca在樣品中的重量百分比濃度很低，所以Ca K-edge的EXAFS，只能做定性的分析說明，無法做定量的湊合。

(三)、Cu K-edge:

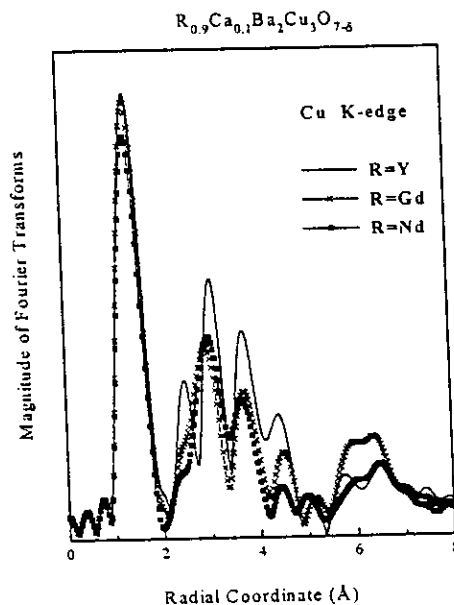


FIG. 3

Cu K-edge的X光吸收光譜之傅立葉轉換圖(FIG. 3)中，第一個峰內包括Cu(1)-O(4)約1.87埃與其他三種約為1.93至1.97埃的鍵距：Cu(2)-O(2)，Cu(2)-O(2)與Cu(1)-O(1)。根據湊合的結果，可以看出當RE固定時，隨著摻雜濃度增加，第一配位層鍵距並無改變，而德拜瓦勒因子隨鈣摻濃度增加而增加。第二配位層鍵距及德拜瓦勒因子皆隨鈣摻濃度增加而增加。當鈣摻

濃度固定而RE離子半徑增加時除原子鍵距隨之增加，德拜瓦勒因子更以較大幅度增加。

五、結論

(一) 摻雜的鈣濃度增加時，各陽離子周圍氧原子配位數沒有明顯的變化，亦即 $x < 0.2$ 時沒有產生氧空缺。

(二) 由RE-O及RE-Cu鍵距不受影響而Cu-O隨鈣摻濃度增加而增加可知Cu(2)-O面因較大的鈣推擠效應而扭曲。

(三) 在Y, Nd, Gd和Ho系列中，鈣摻雜總是使德拜瓦勒因子變大，造成原子的靜態亂序增加，導致超導溫度之降低。而當鈣摻濃度固定RE離子半徑增加時，靜態亂序的增加也降低了其常態知之電導。

(四) Ca摻入後站據的是RE而非Ba的位置。

六、參考文獻

1. P. Berastegui, M. Kakihana, S. G. Eriksson, S. Nishio, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Osada, M. Yashima, and M. Yoshimura, *Physica C* **235-240**, 377 (1994).
2. Z. Jirak, J. Hejtmanek, E. Pollert, A. Triska, and P. Vasek, *Physica C* **156**, 750 (1988).
3. G. Xiao and N. S. Rebello, *Physica C* **211**, 433 (1993); B. Fisher, J. Genossar, G. C. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner, and A. Knizhnik, *Phys. Rev. B* **47**, 6054 (1993).
4. P. Fisher, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Jilek, V. Trounov, and A. W. Hewat, *Physica C* **205**, 259 (1993).
5. T. Watanabe, M. Fujiwara, and N. Suzuki, *Physica C* **252**, 100 (1995).
6. V. P. S. Awana and A. V. Narlikar, *Phys. Rev. B* **49**, 6353 (1994).