科学通报
第41卷 第24期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1996年12月

铅系超导体中掺氟效应*

蒋淑芬 高孝恢 贾顺连 赵柏儒
(中南工业大学化学系,长沙 410083) (中国科学院物理研究所,国家超导实验室,北京 100080)

关键词 含氟铅系超导体 氟的晶体学位置 超导机理

氧化物高温超导体中F代O的研究,近来受到更多的关注. 实验结果显示,只要制样的方法适宜,F代O都有利于超导性. 如Y-系及Tl-系,用F代部分O使超导相更易形成,T_c略有提高. Bi-系掺F,有使T_c显著提高的效果. 属绝缘化合物的M_2CuO_4(M=Nd, Pr, La),当以F代部分O时,变为$T_c=30\sim40K$的超导体. 金属性的$TlSr_2CaCu_2O_7$及半导体的$Tl\text{-}Sr_2ReCu_2O_7$(Re为稀土)在掺F之后,成为$T_c\geqslant77K$的超导体. 近来有文献指出,要在6 GPa高压下合成才具有超导性的Sr_2CuO_3,当以F代部分O时,在常规条件下制备样品就成为$T_c=46K$的超导体.

Pb-系在结构上颇有特点,自发现[1]之后,已对它进行了多方面的研究. 但是,至今尚无在该体系中掺F的研究报道. 对这方面进行深入的研究,为了解超导机理是有意义的,本文报道了研究的初步结果.

1 样品制备与测量结果

1.1 标准样品(A)的制备

根据名义成分$Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_{8+\delta}$取$Y_2O_3$, CuO, $SrCO_3$, $CaCO_3$粉末研磨混合,于860℃预烧14h. 冷却后与PbO一起研磨均匀,压片后分别在含5%及2%~0.1%的O_2之氮气流中,于920℃烧结2h. 然后降低温度至860℃继续烧结16h,取出于N_2中淬火.

1.2 掺F样品(B)的制备

按名义成分$Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_{8-y}F_y$($y=0.5\sim2.5$mol)取$Y_2O_3$, CuO, CuF_2, $SrCO_3$及$CaCO_3$混合,于860℃预烧14h. 冷却后加入PbO并研磨均匀,根据掺F量的不同,选择高温烧结2h及低温退火16h的温度列于表1中. 烧结的气氛与(A)样相同.

1.3 测量结果

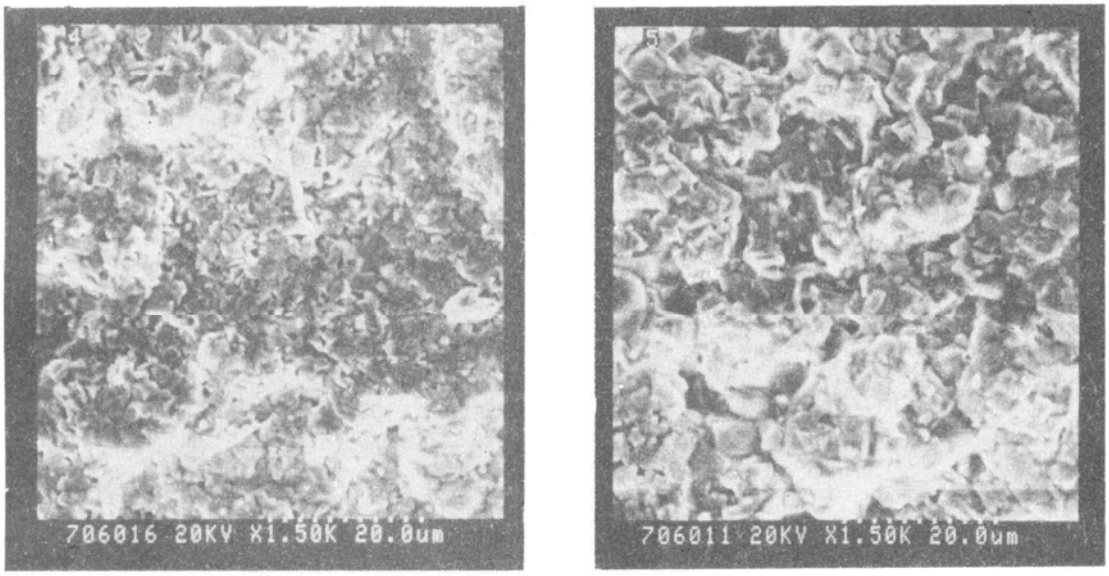
(1)含F量的测定:由于氟化物中的F在高温下是易挥发的成分,采用离子选择电极法,测得样品中F的实际含量列于表1第2行.

(2)扫描电子显微镜观察:样品的形貌在日立X-650 SEM上进行观察. (A)类样品呈细条状密堆,随掺F量增加,晶粒逐步增大. 当F的名义成分≥1.0 mol时,晶体呈片状. 图1中

1995-11-13收稿,1996-04-09收修改稿
* 国家超导研究开发中心、中国科学院国家超导实验室资助项目

表 1　掺 F 样品(B)的烧结与退火温度

掺 F 的 mol 数	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
样品中实际含 F 量	—	0.63	0.98	1.12	1 .44
烧结 2h 的温度℃	900	890	880	870	870
退火 16h 的温度℃	860	850	845	845	840



(A)　　(B)

图 1　(A),(B)样品的形貌

(B)为 F 的名义成分等于 2.0 mol 样品的照片,对比图 1 中(A)和(B)可见,F 的掺入有利于晶体的发育和生长.

(3)X 射线衍射:样品的 X 射线分析在 SIEMENS D 500 衍射仪上进行. 当掺 F≥2.0 mol 时,除了可以检索到痕量的 SrF_2 之外,无其他杂相存在. 图 2(A)及(B)分别为标准及掺 F = 2.0 mol 样品的衍射花样,它们极为相似. (A)样的晶格参数 $a = 0.538\ 7$ nm, $b = 0.544\ 4$ nm, $c = 1.568\ 8$ nm. (B)样的 $a = 0.537\ 1$ nm, $b = 0.540\ 6$ nm, $c = 1.567\ 3$ nm. $V_A/V_B = 460.08/455.08 = 1.011$, 可见掺 F 样品元胞体积有所压缩.

(4)样品的超导电性:R-T 曲线由标准的四引线法, χ-T 曲线由感应法测量. 结果显示,其 T_c 与烧结气氛及掺 F 量有关. 在空气中烧结的所有样品为绝缘体. 于 $3\% \leqslant O_2 \leqslant 5\%$ 的氮气流中烧结,其所有样品的 R-T 曲线呈半导体行为,但标准样品有零电阻

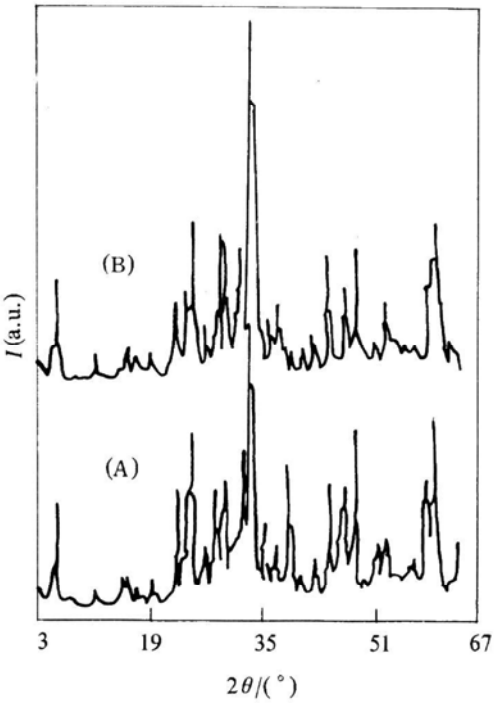


图 2　样品(A)及掺 F = 2.0 mol 的(B)样品 X 射线衍射图

温度 $T_{CO}=41.0$K，掺 F=2.0 mol 样品的 $T_{CO}=52.0$ K．它们的 R-T 及χ-T 曲线分别如图 3 中(a)，(b)，(c)及(d)所示，体系掺 F=2.0 mol 为最佳．

如果样品在 $O_2\leqslant 2\%$的氮气中烧结，(A)类样品的 R-T 曲线略呈半导体型如图 3 中(A)，而掺 F$\geqslant$0.5 mol 样品(B)的 R-T 曲线呈金属性，图 3 中曲线(B)是掺 F=2.0 mol 样品的 R-T 曲线，其 $T_c=76.2$ K，比标准样品(A)的 $T_c=62.0$ K 提高约 14 K．

(5)红外光谱测定：为了解 F 是否进入超导相，处于何晶体学位置，我们用 Nicolet 5pc 红外吸收仪；分别测量了标准样品(A)及掺 F=2.0 mol 样品(B)，并以 CuF_2，SrF_2，CaF_2，YF_3 及 PbF_2 等化合物为参照．两类样品的红外吸收曲线如图 4 中(A)及(B)所示．曲线(B)显示有两个 Cu-F 键振动吸收峰，它们分别位于 490.23 和 470.13 nm．还有 Sr-F 键振动吸收峰，位于 460.90 nm．

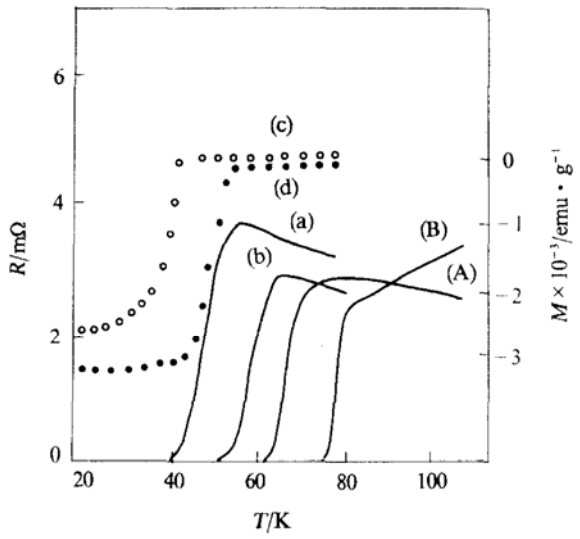


图 3 (A)及(B)样品的χ-T，$R-T$ 曲线

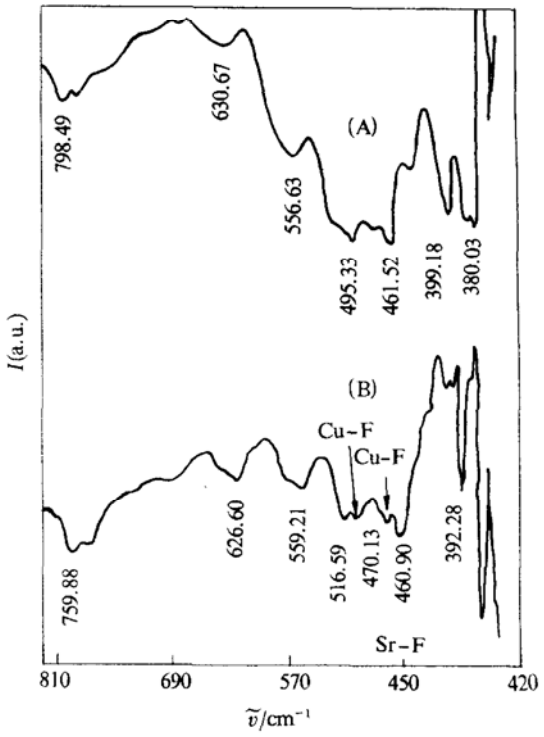


图 4 (A)和(B)样品的红外吸收光谱图

2 讨论与结论

2.1 F 是否进入了超导相

F 的测定结果显示，烧结后的(B)样品中还含 1.12 mol 的 F．但是 X 射线分析未找到任何显著的氟化物杂相存在，同时(B)样的晶格参数明显变小，这两方面的结果即意味着 F 进入了超导相．此外，掺 F 样品使 T_c 显著提高是 F 进入超导相的另一迹象．清晰的 Cu-F 键及 Sr-F 键红外吸收峰，是 F 进入超导相的进一步证据．

2.2 F 的晶体学位置

红外光谱显示，掺 F 样品中既存在 Sr-F 键振动峰，又存在波数不同的两个 Cu-F 键振动峰，这种现象说明 F 在元胞中至少有两种占位．根据计算固体力常数 K 的公式[2]：

$$K^{-1/2} = a_{ij}(D_e - b_{ij}),$$

其中 a_{ij}及 b_{ij}是随键合两元素在周期表中的行数有关的常数，D_e 是 ij 两元素的平衡核间距. 由该公式估算结果能够指出，长波峰为占据顶 O 位置的 F 并与 Cu 成键的振动所产生. 这种晶位上的 F 正好位于 SrO_2 面上，并易与 Sr 成键.

上述公式估算显示，另一 Cu-F 键振动峰，为 F 取代 CuO_2 面上的 O 形成 Cu-F 键所产生. 因为 F 离子半径 $r_{F^{1-}} = 0.136$ nm，比 O 离子半径 $r_{O^{2-}} = 0.14$ nm 明显偏少. 从得到的晶格参数来看，掺 F 后 b 轴收缩明显，所以取代 CuO_2 面上 O 位的 F 应处于 b 轴方向.

2.3　改善超导性的机理

Pb-系是空穴载流子超导体[3]，其中 CuO_2 面是超导电流负载者，PbO_2 为电荷贮存层. 这两种面由一个共用 O 原子连接成为四方双锥，即 CuO_4-O-PbO_4 结构单位. 上面指出 F 占据 CuO_5 中的顶角氧位就是这种共顶氧，它具有控制 CuO_2 面上载流子浓度的关键作用. 当以 F 占据该晶体学位置时，由于 F 吸引电子能力较大而使 CuO_2 面上载流子浓度增加，于是有利于 T_c 的提高. 这种机理，在掺 F 铋系中得到量子化学簇模型 X_α 方法计算认可[4].

文献[5]分析指出，所有空穴型铜基氧化物超导体，CuO_5 锥体中顶角氧对 CuO_2 面电子态具有基本的重要性. 其顶角氧 Medelung 势 $V_{O(A)}$与平面氧的 Madelung 势 $V_{O(P)}$之差 ΔV_A 越大，该超导体的 T_c 愈高. ΔV_A 可以由 Cu3d 的晶体场分裂能估算. F^{1-} 与 O^{2-} 为等电子体系，但是前者半径更小，有使 Cu3d 能级分裂更大的效果，所以由 F 代 O 后，使 T_c 显著提高.

由(A)及(B)两类样品的晶格参数可见，掺 F 使元胞增加了内压，这也是(B)样品 T_c 提高的原因之一.

2.4　结论

在 Pb-系超导体中掺 F，F 进入了超导相，分别占据 CuO_5 锥体中顶 O 及平面 O 的晶体学位置，有利于超导相形成和使 T_c 明显提高的效果.

参　考　文　献

1　Cava R J, Batlogg B, Krajewski J J *et al*. Superconductivity near 70K in a new family of layered copper oxide. Nature, 1988, 336: 211

2　Pauling L. The Nature of the Chemical bond. Cornell: Cornell Univ Press, 1960

3　Sunagaw H, Kaiwa M, Koike Y *et al*. Hall effect and substitution effect in $Pb_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_3O_{8+\delta}$. Physica C, 1991, 185—189: 1 271

4　刘洪霖，陈念贻，尹周澜等. 掺 F 提高 Bi 系超导体 T_c 的量子化学研究. 化学物理学报, 1992, 5: 98

5　Ohta Y, Tohyama T, Maekawa S. Apex oxygen and critical temperature in copper oxide superconductors: Universal Correlation with the stability of local singets. Phys Rev B, 1991, 43: 2 968