

电子型超导体 $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$ 的结构和超导性

张玉芬*

林勤 刘尊孝

(北京大学物理化学研究所应用物化研究室, 北京 100871)

(北京大学物理系)

关键词: 电子型超导体 $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$ 结构 超导性

自 La-Ba(Sr)-Cu-O 高温超导体^[1]发现以来, 已经得到了许多含铜的氧化物超导体, 这些超导体中都含有一个 Cu 以八面体或四方锥配位的 CuO_2 平面, 载流子是空穴。1989年初日本 Tokura 等人^[2]首先发现了电子型超导体 $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$, Ln = Pr, Nd, Sm。相继报导了这一系列的其他几个超导体: $(\text{Pr}_{1.85}\text{Th}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$ 和 $(\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$ ^[3] $(\text{Nd}_{1.85}\text{Th}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$ ^[4], $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ ^[5]。这类超导体的 T_c 都在 20K 左右, 载流子是电子, CuO_2 面内的 Cu 为四方配位, 将这一类超导体的结构称为 T' 相结构, 相应地称 K_2NiF_4 型的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的结构为 T 相结构。两种晶体结构示于图1。两年多来, 寻找更高 T_c 的电子型超导体是超导界所关心的问题之一, 具有 Y-123 和 Bi, Tl-2212, 2223 结构的母体绝缘体自然成了靶子, 但至今没有人获得成功。尽管这类超导体的 T_c 较低, 难以有应用价值, 但对超导机制的研究将不失其应有的价值。本文较详细地探讨了电子型超导体的制备条件和 Ln 位 (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu)、Cu 位的部分取代对结构和超导性的影响。

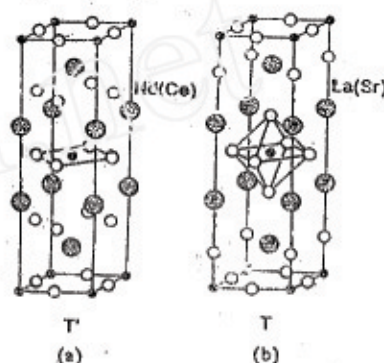


图1 晶体结构图
Fig.1 Crystal structure
(a) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$
(b) $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

实验方法与结果

1. 实验方法及制备条件对超导性的影响 样品的制备采用常规的固态反应法。按化学计量比配制的混合氧化物粉末经充分研磨后于空气中 950°C 预烧 15 小时, 压片后于空气中 1050°C 烧结 20 小时, 淬火至室温。为了产生超导性, 将烧结后的样品在高纯氮气流下于 $850\sim 950^\circ\text{C}$ 热处理 $10\sim 20$ 小时, 随炉冷至 100°C 以下取出。用多晶 X 射线衍射法进行相鉴定和测定晶胞参数。用直流法测定样品的抗磁性转变温度, 得到 $T_c(\text{onset})$ 。

在超导体的制备过程中, 除控制烧结温度外, 烧结气氛的氧量、烧结后样品的冷却速

度、热处理气氛的氧量和热处理温度是影响超导性的主要因素。以 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ 为例分别试验了这四个因素对超导性的影响。实验采用固定其他三个条件于最佳状态, 改变一个条件, 观察超导性的变化。结果如下: 当烧结气氛采用空气、氧气、普氮 ($p_{\text{O}_2} \sim 101.325\text{Pa}$) 时, T_c 分别为 20, 20 (抗磁性强), 19 (抗磁性弱) K。当烧结后的样品采用淬火、炉冷时, T_c 分别为 20, 18 K。当热处理气氛采用空气、普氮、高纯氮 ($p_{\text{O}_2} \ll 101.325\text{Pa}$) 时, T_c 分别为不超导, 15, 20 K。当热处理温度低于 800°C 或高于 1000°C 时, 样品不超导, 以 $850 \sim 950^\circ\text{C}$ 为宜。若采用直接在 N_2 气氛下烧结, 省去热处理一步, 样品不超导。

2. $\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ 超导体的制备 按上述最佳条件制备了这四个超导体。对于 $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$, 热处理温度为 $900 \sim 950^\circ\text{C}$ 。对于 Eu , 热处理温度必须降至 850°C , 高于 900°C 将使样品变脆, 易碎裂, 呈棕色, X 射线衍射鉴定有 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_y$ 和 Cu_2O 生成, 表明样品已分解, 此时超导性消失。因此对于不同组分的样品选择不同的热处理温度是非常重要的。对应于 $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$, T_c 分别为 15, 20, 20, 6 K。这类超导体的晶体结构具有四方体心对称性 $I4/mmm$ 。图 2 给出这四个超导体的晶胞参数与相应的 Ln 离子半径的关系, 呈较好的线性关系。

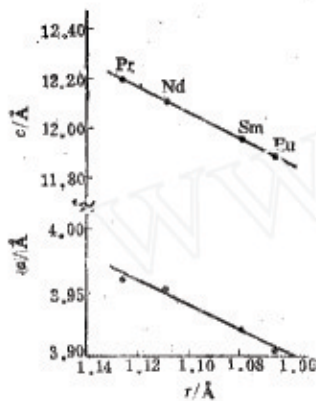


图 2 晶胞参数随 Ln 离子半径的变化
Fig. 2 Lattice parameters versus Ln ionic radius

3. Ln 位的阳离子取代对结构和超导性的影响 至今已获得的 T' 相电子型超导体只涉及镧系的 Pr, Nd, Sm, Eu 四个元素, 为什么 Eu 以后的镧系元素没有超导性? 与此相关的一个很有意思的事实是 K_2NiF_4 型 T' 相结构只有 La 一个元素, 而 Y-123 相结构却涉及镧系的大部分元素。为此对 Ln 位进行阳离子取代并观察超导性的变化。

首先用 Eu 以后的镧系元素取代 Ln 位, 制备 $\text{Ln}'_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Ln}' = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er}$ 等。其结果是除了 $\text{Gd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 属于 T' 相结构外, 其它元素都不形成 T' 相。显然 Ln 位的离子半径对形成 T' 相结构起着决定作用。将 $\text{Gd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 在高纯氮气流下热处理, 为了不使样品分解, 热处理温度必须低于 850°C , 但这样又不能产生超导性。

用 La, Gd, Y 部分取代 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中的 Nd , 制备了三组 $(\text{Nd}_{1.85-x}\text{M}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 样品。分别为 $\text{M} = \text{La}$, $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2, 1.5, 1.85$; $\text{M} = \text{Gd}$, $x = 0.2, 0.5, 0.75, 1.0, 1.1, 1.3, 1.5, 1.85$; $\text{M} = \text{Y}$, $x = 0.1, 0.2, 0.35, 0.45, 0.55, 0.65, 0.925, 1.85$ 。用 X 射线衍射法鉴定这些样品的相结构和测定晶胞参数, 对于 $\text{M} = \text{La}$, $x > 1.2$ 时出现非 T' 相; 对于 $\text{M} = \text{Gd}$, 在整个组成变化的范围内都是 T' 相; 对于 $\text{M} = \text{Y}$, $x > 0.55$ 出现非 T' 相。晶胞参数随组成的变化示于图 3。La 的半径大于 Nd, 而 Gd 和 Y 的半径小于 Nd, 图 3 同样表明晶胞参数与 Ln 位离子半径呈线性关系。将这三组样品在高纯氮气流下热处理, 温度分别为 850°C ($\text{M} = \text{Gd, Y}$) 和 950°C ($\text{M} = \text{La}$)。测量其超导性, 结果是: 对于 $\text{M} = \text{La}$, $x > 1.2$ 不超导, 对应于 $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.2$, T_c 分别为 20.1, 21.6, 19.1, 18.9, 18.2, 6.8 K; 对于 $\text{M} = \text{Gd}$, $x > 1.0$ 不超导, 对应于 $x = 0.2, 0.5, 0.75, 1.0$, T_c 分别为 18.4, 14.4, 10.2, 6.1 K; 对于 $\text{M} = \text{Y}$, $x > 0.2$ 不超导, 对应于 $x = 0.1, 0.2$, T_c 为 21.1, 17.2 K。上述结果表明, 相结构和超导性与 Ln 位离子半径密切相关。

对 Eu 以后的镧系元素, 用半径较大的 La 调变 Ln 位的离子半径大小使之落入最佳超导性的范围。制备了 $(\text{Gd}_{1.85-x}\text{La}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.2$ 和 $(\text{Tb}_{1.85-x}\text{La}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $x = 0.5, 0.925, 1.30$ 二组样品。X 射线衍射分析鉴定, 前一组样品都是 T' 相结构, 后一组样品当 $x > 0.5$ 时为 T' 相结构。晶胞参数随组成的变化示于图 4。将这二组样品在高纯氮气流下热处理, 温度高于 800°C 产生化合物分解, 低于 800°C 则无论多长时间都不产生超导性, 这种现象类似于 $\text{Gd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 由此可见, 除了结构型式外结构的热稳定性也是影响超导性的重要因素。

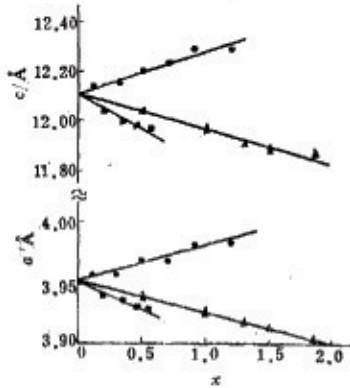


图 3 晶胞参数随 x 的变化
Fig.3 Lattice parameters versus x component

- $(\text{Nd}_{1.85-x}\text{La}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
- ▲ $(\text{Nd}_{1.85-x}\text{Gd}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
- $(\text{Nd}_{1.85-x}\text{Y}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

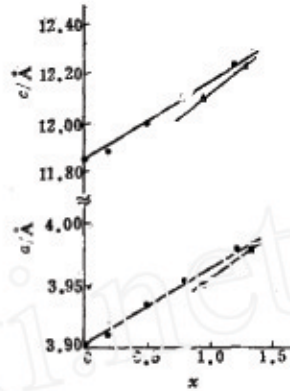


图 4 晶胞参数随 x 的变化
Fig.4 Lattice parameters versus x component

- $(\text{Gd}_{1.85-x}\text{La}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
- ▲ $(\text{Tb}_{1.85-x}\text{La}_x)\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

4. Cu 位的高价离子取代对结构和超导性的影响 无论是 T 相还是 T' 相结构, 晶胞内部只存在一种配位结构的 CuO_2 平面, 作 Cu 位取代效应的研究是最理想的体系。用磁性 Ni 离子和非磁性 Zn 离子部分取代 Cu, 在上述二个体系中表现出很大的差异 (此内容将另文发表)。这里给出无磁性的高价离子部分取代 Cu^{2+} 对超导性的影响。在电子型超导体中, 四价 Ce 离子取代三价 Ln 离子的量限于非常窄的范围, 一般认为以 $0.15 \sim 0.17$ 为宜, 高于或低于此范围都不产生超导性。高价离子对 Cu^{2+} 的取代相当于引入了第二个电子掺杂源。在保持掺杂电子浓度基本不变的条件下, 制备了四个化合物: $(\text{Nd}_{1.88}\text{Ce}_{0.12})(\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.03})\text{O}_4$, $(\text{Nd}_{1.88}\text{Ce}_{0.12})(\text{Cu}_{0.97}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_4$, $(\text{Nd}_{1.88}\text{Ce}_{0.12})(\text{Cu}_{0.98}\text{Sn}_{0.02})\text{O}_4$ 和 $(\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.07})(\text{Cu}_{0.98}\text{Mo}_{0.02})\text{O}_4$ 。X 射线衍射分析不存在可检测的杂质相。在高纯氮气流下热处理后测得 T_c 分别为 $12, 6, 8, 5\text{K}$ 。

讨 论

1. 结构与超导性的关系 T' 相与 T 相结构相比, 除了前面所述的 Cu 原子的配位型式不同外, 在 T' 相中存在萤石型 LnO_2Ln 双层而不是 T 相的岩盐型 $(\text{LnO})_2$ 双层, 这是另一个结构特点。能否形成 T' 相以及 T' 相的稳定性直接影响到超导性, 而影响结构最主要的因素是 Ln 位的离子半径。实验结果表明, 晶胞参数 a 在 $3.90 \sim 3.99 \text{Å}$, c 在 $11.85 \sim 12.20 \text{Å}$

范围内有可能出现超导性, 超导性最佳的 a 值在 3.96 \AA , c 值在 12.15 \AA 左右。由此得出 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长为 1.98 \AA 。根据中子衍射的测定结果^[6], 在 NdO_2Nd 双层内的 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长为 2.33 \AA 。查鲍林的有效离子半径: Cu^{2+} (四配位) $r = 0.57 \text{ \AA}$, O^{2-} (二配位) $r = 1.35 \text{ \AA}$, O^{2-} (四配位) $r = 1.38 \text{ \AA}$, Nd^{3+} (八配位) $r = 1.09 \text{ \AA}$ 。由此算出理想状态下平面正方形配位的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长为 1.92 \AA , 立方体配位的 $\text{Nd}-\text{O}$ 键长为 2.49 \AA 。因此在实际的 T' 相结构中, CuO_2 面内的 $\text{Cu}-\text{O}$ 键长高于正常值, LnO_2Ln 双层内的 $\text{Ln}-\text{O}$ 键长低于正常值。随着 Ln 位的离子半径增大, 晶格参数 a 增大, $\text{Cu}-\text{O}$ 键长进一步增大, 直至 Cu 的四方形配位不能稳定, T' 相结构破坏, 超导性消失。随着 Ln 位的离子半径减小, 晶格参数 c 减小, LnO_2Ln 双层内的 $\text{Ln}-\text{O}$ 键长进一步减小, 直至双层不能稳定, 同样使 T' 相结构破坏, 超导性消失。由此可见, T' 相的结构特点决定了 Ln 位的离子半径只能在较窄的范围内变化, 使得 En 以后的镧系元素在常压下不形成 T' 相以及对 Ln 位的掺杂只能限于一定的范围, 并且影响到超导性。 T' 相在 N_2 气氛下的热稳定性也与 Ln 位的离子半径大小密切相关, 尤其是随着 Ln 位的半径减小, 热稳定性下降, 超导性很快降低以至消失。

2. 载流子浓度与超导性的关系 电子型超导体中的载流子是电子, 它来源于高价离子部分取代和热处理脱氧二条途径。一般认为热处理脱氧发生在 LnO_2Ln 双层内, 脱氧量为 $y \sim 0.03$ 。高价离子的取代可以是只对 Ln^{3+} 的部分取代, 也可以是同时对 Ln^{3+} 和 Cu^{2+} 部分取代, 但必须保持引入掺杂电子的总量不变。上述结果表明 CuO_2 面内的载流子可以来自 LnO_2Ln 双层, 也可以来自 CuO_2 平面本身, 载流子的总量是有限的。在 N_2 气氛下热处理脱氧是必须的, 不能用更多的高价离子取代来代替。限于 Ce^{4+} 的加入量太多影响单相性, 曾试图用 Cu 位的高价离子部分取代来代替热处理脱氧所引入的掺杂电子, 结果没有成功。这意味着脱氧的作用除增加载流子浓度外, 还存在某种与超导性密切相关的结构因素。

3. 氧量与超导性的关系 无论是空穴型的还是电子型的氧化物超导体都表现出氧量对超导性有较大的影响。不同的烧结条件和热处理方式可以改变超导体内的氧量。实验结果表明, 必须先在 $p_{\text{O}_2} > 101.325 \text{ Pa}$ 的气氛下烧结, 再在 $p_{\text{O}_2} \ll 101.325 \text{ Pa}$ 的气氛下热处理, 才能产生较好的超导性。直接在 N_2 气氛下烧结, 省去热处理一步, 尽管在 X 射线衍射图上尚未表现出差异, 但所得样品无超导性。这二步必须兼备的必要性, 很可能与超导体的微结构因素有关。在足够的氧气氛下烧结, 可以形成完整性较好的整体结构。热处理脱去 LnO_2Ln 双层内一小部分氧, 导致双层内的 Ln 与 O 的配位体变形, 这种微结构的变化很可能是产生超导性所必须的, 我们正在作进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Bednorz, G. J., Müller, K.A., *Z. Phys. B*, 1986, 64, 189
- [2] Tokura, Y., Takagi, H., Uchida, S., *Nature*, 1989, 337, 345
- [3] Markert, J.T., Early, E.A., Bjornholm, T., et al., *Physica C*, 1989, 158, 178
- [4] Markert, J.T., Maple, M.B., *Solid State Commun.*, 1989, 70, 145
- [5] James, A.C.W.P., Zahurak, S.M., Murphy, D.W., *Nature*, 1989, 338, 240
- [6] Takayama-Muromachi, E., Izumi, F., Uchida, Y., et al., *Physica C*, 1989, 159, 634

STRUCTURE AND SUPERCONDUCTIVITY ON N-TYPE SUPERCONDUCTORS $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$

Zhang Yufen*

*(Laboratory for Applied Physical Chemistry, Institute of Physical
Chemistry, Peking University, Beijing 100871)*

Lin Chin Liu Zunxiao

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

In comparison with the structure of hole-doped T phase $(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$, electron-doped superconductors $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, possess T phase structure with tetragonal $I4/mmm$ symmetry. Their structural features are that the Cu ion is coordinated by four oxygen ions in square planar form and the Ln ion is located in octa-coordinate cubic site in the fluorite type LnO_2Ln double layers. In this paper, the effects of preparation condition and cation substitution on the structure and superconductivity have been studied. Average ionic radius of Ln-site is limited in very narrow range. It can be changed by the substitution of larger or smaller ions. Its dimension is very important for structural type, structural stability under N_2 atmosphere and superconductivity.

Keywords: Electron-doped Superconductors, $(\text{Ln}_{1.85}\text{Ce}_{0.15})\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, Structure, Superconductivity