

## 掺氟汞系 1223 相的结构与超导电性

高孝恢 李洁

(中南工业大学化学系,长沙 410083)

肖慎修 陈天朗

(四川联合大学化学系,成都 610064)

**摘要** 合成了掺氟汞基铜酸盐超导体. 研究证明氟进入了 1223 相, 占据元胞中 O(3) 的晶格位置. 掺氟烧结而不退火样品的超导临界温度  $T_c$  为 133.8 K, 比不掺氟烧结标准样品的  $T_c$  提高约 22 K, 显示氟掺杂能够使样品中载流子浓度  $n_h$  不经退火一步接近最佳值. F 代 O(3) 收缩了  $\text{CuO}_2$  面与电荷储存层间距离及氟的电负性比氧大是提高  $T_c$  的主要原因.

**关键词:** 汞基氧氟铜酸盐, 类钙钛矿结构, 超导电性, 掺杂

**学科代码:** B030101, B031100

Bednorz 与 Muller<sup>[1]</sup>用 Ba 替代绝缘性  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中的 La, 发现类钙钛矿铜酸盐高温超导现象, 成为科学史上重要篇章. 现在已经公认, 铜酸盐钙钛矿的超导电性发生在晶体中的  $\text{CuO}_2$  层上. 每种铜酸盐最高超导临界温度  $T_c$  值, 对应着  $\text{CuO}_2$  层上一个最佳载流子浓度  $n_h$ , 而  $n_h$  值的变化, 与  $\text{CuO}_2$  层内价键和 (BVS) 的变化直接相关<sup>[2]</sup>. 对于空穴型超导体, 顶氧的晶体化学性质具有关键作用<sup>[3]</sup>, 它决定  $\text{CuO}_2$  层与储存层间载流子的迁移能力. 它们之间的这种相互关联, 构成了铜酸盐高温超导体中定性的唯象电荷转移模型. 因此, 对顶氧的深入研究, 为进一步了解超导机理, 乃至高温超导体的化学设计, 具有十分重要的意义.

研究顶氧作用的工作虽然很多, 但是用掺杂原子替代顶氧, 研究其对超导电性的影响报导很少. 我们认为, 选择一些有不同半径或不同价电子数的元素替代顶氧, 将能更好显示顶氧在超导中的作用. 氟与氧的半径比较接近, 但前者多一个价电子, 如果在制备氧氟铜酸盐中使氟能替代顶氧, 将为研究顶氧的作用提供一种较好的途径.

我们曾研究了  $\text{R}(\text{Y}, \text{Re})-123$ <sup>[4]</sup>,  $\text{Bi}-2223$ <sup>[5]</sup> 及  $\text{Pb}-3212$ <sup>[6]</sup> 的氧氟铜酸盐超导体, 发现其中氟总是替代了顶氧, 并使上述三个体系的超导性有不同程度的改善. 本文试图通过掺氟 Hg-基超导体的制备, 研究其中掺杂阴离子 F 所占晶格位置, 及其引起超导性变化的机理.

### 1 实验与结果

### 1.1 样品的制备

根据按名义成份  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (记为(A)), 及  $\text{Hg}_{1.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.18}\text{O}_{8.25}\text{F}_{0.4}$  (记为(B)), 分别取高纯的  $\text{HgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$  和  $\text{HgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$  与  $\text{CuF}_2$  在充满  $\text{N}_2$  气的干燥箱中进行充分混合, 把混合后的粉末压制成  $18\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的长条状. 样品封入真空 ( $\sim 1.3\text{ Pa}$ ) 的石英管中, 在管式炉中以  $600\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$  速率升温至  $880\text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $8\text{ h}$ , 自然冷却至室温. 放置未掺氟的标准样品(A)的石英管内发现有一些小汞珠. 掺氟样品(B)的石英管内, 没有汞珠出现.

### 1.2 氟含量的测定

用离子选择电极法, 测量掺氟样品烧结后尚存的氟. 结果显示, 氟在样品名义成分中的计量数高达  $0.3884$ .

### 1.3 超导性

两类烧结而不退火样品的零电阻温度  $T_{c0}$  由四极法测定(图1). 样品(A)的  $R-T$  曲线(a)有严重拖尾现象, 它的零电阻温度  $T_{c0} = 92\text{ K}$ . 样品(B)的  $R-T$  曲线(b)转变宽度较窄,  $T_{c0} = 132.6\text{ K}$ . 把两类样品于氧气中  $350\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $8\text{ h}$ , 其  $T$  均为  $135\text{ K}$ , 但是退火后的(A)、(B)样品的  $T_{c0}$  分别为  $132.6\text{ K}$  及  $133.8\text{ K}$ . 样品(A)与样品(B)的超导性分别由交流磁化率确定(图2(a)、(b)). 对样品(A),  $T_{c0} = 111.6\text{ K}$ , 而样品(B)的  $T_{c0} = 133.8\text{ K}$ , 与文献<sup>[7,8]</sup>合成掺氟样品的结果非常接近.

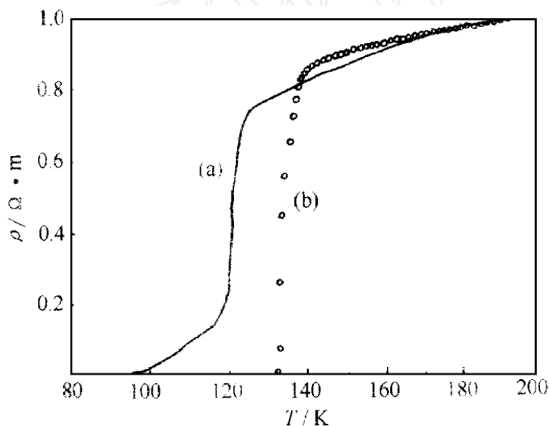


图1 不掺氟样品(A)与掺氟样品(B) 烧结不退火的  $\rho-T$  曲线

Fig. 1  $\rho-T$  curves of sample (A) (a) and F doped sample (B) (b) without annealing

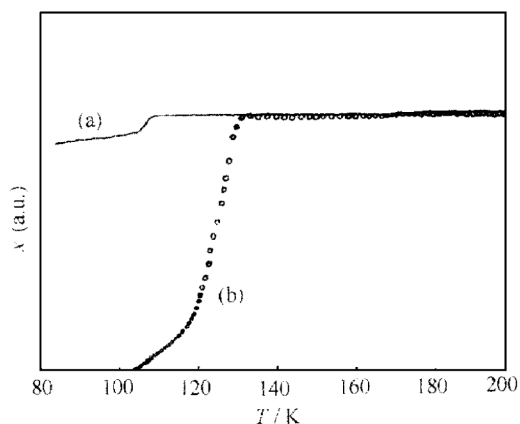


图2 不掺氟样品(A)与掺氟样品(B) 烧结不退火的磁化曲线

Fig. 2 Magnetization curves of sample (A) (a) and F doped sample (B) (b) without annealing

### 1.4 X射线衍射分析的结果

在氧气中  $350\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $8\text{ h}$  两类样品的 X 射线粉末衍射, 在 Siemens D-500 衍射仪上完成. 操作条件为  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $35\text{ kV}$ ,  $20\text{ mA}$ ,  $2\theta$  为  $4^\circ - 60^\circ$ , 步宽为  $0.05^\circ$ . 不掺氟与掺氟样品的轮廓甚为一致. 模拟计算得样品(A)的晶格常数为  $a = 3.849\text{ \AA}$ ,  $c = 15.835\text{ \AA}$ , 它们与文献<sup>[8]</sup>的  $a = 3.852\text{ \AA}$ ,  $c = 15.830\text{ \AA}$  颇为一致, 样品(B)的晶格常数是  $a = 3.841\text{ \AA}$ ,  $c = 15.812\text{ \AA}$ . 即用氟替代部分氧之后, 元胞体积有一定的收缩. 两类样品都存在一定杂相, 它们主要是  $\text{CaHgO}_2$  及  $\text{BaCuO}_2$ . 掺氟样品中杂相体积显著低于不掺氟的. 根据 X 射线粉末衍射的结果计算得, 样品

(A) 含 1223 相的体积分数为 70 %, 样品(B) 中的 1223 相大于 85 %.

### 1.5 X 射线光电子能谱

所有测量在 VG ESCA MK II 仪器上进行, 采用 Mg  $K\alpha$  射线源, 室温测量, 真空度为  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  Pa, 结合能测量误差  $\leq \pm 0.1$  eV. 分别测定 Hg 4*f*, Ba 3*d*, Ca 2*p*, Cu 2*p* 及 F 1*s* 的光电子能谱, 图 3 给出了 Hg 的 XPS 谱图. 表 1 中列出了(A) 及(B) 两类样品中各元素的光电子束动能. 由表可见, 掺氟与不掺氟样品比较, 其中 Ca 2*p* 及 Cu 2*p* 的光电子谱基本相同, 而掺氟样品的 Hg 4*f* 及 Ba 3*d* 的光电子谱明显向高能方向发生位移.

### 1.6 Raman 光谱

Raman 谱利用一个 Spex 1403 的双单色光学系统, 514.5 nm 氩离子激光辐射源, 硅二极管系统检测器, 光谱由多次运行求平均.

在氧气中退火的样品(A) 及样品(B) 的 Raman 谱如图 4 所示. 由该图可见, 样品(B) 比样品(A) 在  $532\text{ cm}^{-1}$  处多出一个峰. 来自杂相  $\text{CaHgO}_2$  的  $240\text{ cm}^{-1}$  和  $670\text{ cm}^{-1}$  两个散射峰明显可见. 此外,  $332\text{ cm}^{-1}$  处的强峰属于 HgO 杂质散射的结果. 样品(A) 在  $582\text{ cm}^{-1}$  处存在一个宽化峰, 它属于 O(3) 原子的  $A_{1g}$  散射. 在样品(B) 中, 于  $602\text{ cm}^{-1}$  处有一个更明显的宽化峰.

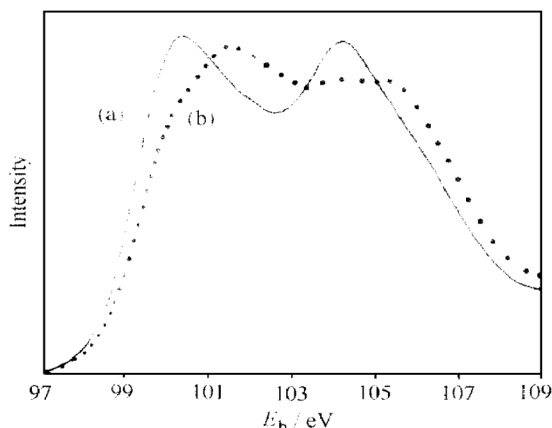


图 3 不掺氟与掺氟样品 Hg 4*f* 光电子能谱

Fig. 3 XPS of Hg 4*f* in F-undoped (a) and F-doped (b) samples

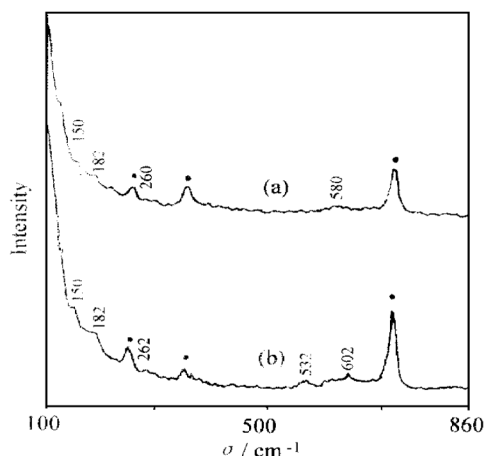


图 4 不掺氟与掺氟样品的 Raman 散射谱

Fig. 4 Raman spectra of the samples F-undoped (a) and F-doped (b)

## 2 讨论

### 2.1 氟是否进入超导相

考察 X 射线分析的结果, 不掺氟样品形成 1223 相的体积分数约为 70 %, 而掺氟样品大于 85 %. 这种结果不仅显示掺氟有益于 1223 相的形成, 同时意味着氟进入了 1223 相. 特别是掺氟烧结而不退火样品的  $T_c$  总是比不掺氟样品的  $T_c$  有大幅度改善, 充分体现了氟进入了超导相.

### 2.2 氟在晶格中的占位

弄清氟处于 1223 超导相元胞中何种晶格位置, 对于了解超导性与晶体化学间的关系十分重要. X 射线结果显示, 掺氟样品中元胞  $c$  轴收缩明显,  $a = b$  轴变化很小, 这暗示 F 可能进入  $c$  轴某种氧的晶格位置.

表 1 Hg, Ba, Ca, Cu 及 F 的光电子束缚能(eV)

Table 1 The binding energy of Hg, Ba, Ca, Cu and F respectively

State of the elements	Hg4f <sup>7/2</sup>	Ba3d <sup>5/2</sup>	Ca2p <sup>3/2</sup>	Cu2p <sup>3/2</sup>	F1s
Standard sample (A)	100.8	779.7	346.0	933.0	-
F-doped sample(B)	101.4	780.0	346.1	933.2	684.3

表 2 Hg-Ba-Ca-Cu-(O, F)体系中的键能(kJ·mol<sup>-1</sup>)

Table 2 The chemical bond energy of the bonds in Hg-Ba-Ca-Cu-(O, F)

Chemical bond	M-O	Hg-O	Ba-O	Ca-O	Cu-O
Decomposition energy	D(M-O)	374.0 <sup>e</sup>	561 <sup>e</sup>	460 <sup>e</sup>	593 <sup>e</sup>
Chemical bond	M-F	Hg-F	Ba-F	Ca-F	Cu-F
Decomposition energy	D(M-F)	599	578 <sup>e</sup>	550	803 <sup>e</sup>

Notes: "c" represents the calculated value by Pauling formula [9]; "e", the experimental result from reference [10].

根据固相化学反应原理,形成的晶体应处于热力学稳定状态,其中阴阳离子配位形成的化学键最稳定.因此,在Hg<sup>2+</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Ba<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>,O<sup>2-</sup>及F<sup>-</sup>的混合体系中,其金属氧化物或氟化物的单键能,可以作为成键的判据.表2列出了Hg-Ba-Ca-Cu-(O,F)的M-O,M-F键的分解能D(M-(O,F)).对比其中D(M-O)及D(M-F)可见,形成M-F键比形成M-O键对体系更有利.但由于体系中F的含量不宜太大,综合考虑到热力学效应及元胞结构,如果F代CuO<sub>5</sub>四方锥体中的顶氧—O(3),它将同时与Hg、Ba、Cu形成配位键,使体系处于热力学稳定状态.

一般说来,F比O具有更大的吸引电子的能力,如果它替代某金属元素的配位氧,则该金属元素的束缚能增加.表1中的XPS测量的束缚能显示,Hg4f的光电子能增加0.60eV,Ba3d光电子能增加0.35eV.这说明F替代了O(3),直接与Hg及Ba配位成键.此外,Cu2p<sup>3/2</sup>略有增加、Ca2p<sup>3/2</sup>能量未变的结果,进一步证明F占据了O(3)的晶格位置.

Raman光谱的结果显示,不掺氟的标准样品Raman散射与文献<sup>[11]</sup>颇为一致,各峰的归属也与该文献所指出的相同.要着重指出的是,文献提出的582cm<sup>-1</sup>峰属于顶氧c轴方向的振动,其肩峰570cm<sup>-1</sup>是插入氧的振动.本实验中所制备样品(B)的602cm<sup>-1</sup>宽化峰(见图4中曲线(b)),是由于插入氧、顶氧及顶氧被氟替代(产生不同的力常数及约合质量)振动综合所产生的结果.532cm<sup>-1</sup>峰可能来自F代O(3)的E<sub>g</sub>扭曲振动.总之,Raman散射结果也显示F替代了顶氧.

上述研究结果说明,样品(B)为氧氟钙钛矿化合物,其中氟占据了元胞中CuO<sub>5</sub>四方锥中顶氧的位置,如图5所示.实际上,在Re(Y)-123体系,Bi-2223系Pb-3212系中,F都是取代CuO<sub>5</sub>中顶氧<sup>[4-6]</sup>.考虑到这些实验结果和热力学的要求,可以推断元胞中CuO<sub>5</sub>的顶氧是F的优化占领晶格位置.因此,对于空穴型超导体,掺氟可以作为研究CuO<sub>5</sub>四方锥中顶氧对超导性影响的一种方法.

### 2.3 氟代顶端氧对超导性的影响

HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>的超导性,与非计量氧δ密切相关.如果δ=0,该化合物属于空穴型载流子过低掺杂,对于1223-Hg系,优化的载流子浓度为n<sub>h</sub>~0.32/每CuO<sub>2</sub>面单位.

按化学计量组份封入到真空石英管中制备的样品如果不退火,其中δ必定为零.测得这

种样品的  $T_c = 111.5 \text{ K}$ , 它远未达到最大  $T_c$  值, 显然这是因为氧含量过低导致载流子浓度未达最佳值. 所以, 当把该样品于氧气中  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  退火  $8 \text{ h}$ , 测得该样品的  $T_c = 135 \text{ K}$ . 然而, 掺氟烧结而不退火的样品, 测得其  $T_c = 133.8 \text{ K}$ . 把该类样品在氧气中作相当于不掺氟样品的退火手续, 则测得其  $T_c$  仅略为上升, 说明掺氟不退火样品的载流子浓度, 已非常接近最佳值. 这种实验结果充分表明, 氟有比氧更强的移出  $\text{CuO}_2$  层上电子的能力, 这与氟的电负性大于氧相吻合. 同时, 该事实还显示, 在体系中掺适量的氟, 可以替代在氧气中退火的过程.

文献<sup>[11]</sup>指出, Hg-基铜酸盐超导体中  $\text{CuO}_5$  的顶氧与  $\text{CuO}_2$  面间距, 对电荷迁离  $\text{CuO}_2$  层很敏感. 前面的 X 射线结果指出, 掺氟体系元胞的  $c$  轴, 比不掺氟的标准样品的明显收缩. 根据远程影响可以忽略的原则,  $c$  轴收缩归咎于氟替代氧拉近了电荷储存层与导电层, 于是使  $\text{CuO}_2$  面上的电荷易于向电荷储存层转移, 提高了  $\text{CuO}_2$  面上的载流子浓度, 有利于超导性. 因此, 掺氟使载流子浓度接近最佳值, 来源于氟吸引电子能力大于氧, 及缩短电荷储存层与  $\text{Cu}-\text{O}$  层间距离的结果. 由此可以得到一个推理, 如果能找到吸引电子能力比氧大, 拉近载流子层与电荷储存层的能力比氧强的元素或基团替代顶氧, 将可能改善超导电性. 这为寻找更高  $T_c$  的超导材料化学设计, 提供了有意义的线索.

### 3 结论

(1) 合成了 1223-Hg 基氧氟铜酸盐类钙钛矿超导体, 氟进入了 1223 相, 并促成该相的形成. 指认了氟代替元胞中 O(3) 而占据了  $\text{CuO}_5$  锥体中顶氧的晶格位置.

(2) 氟吸引电子能力大于氧, 以及氟拉近了电荷储存层与  $\text{CuO}_2$  层距离, 使元胞中  $\text{CuO}_2$  面上载流子浓度非常接近最佳值, 是掺氟样品的  $T_c$  明显提高的主要原因.

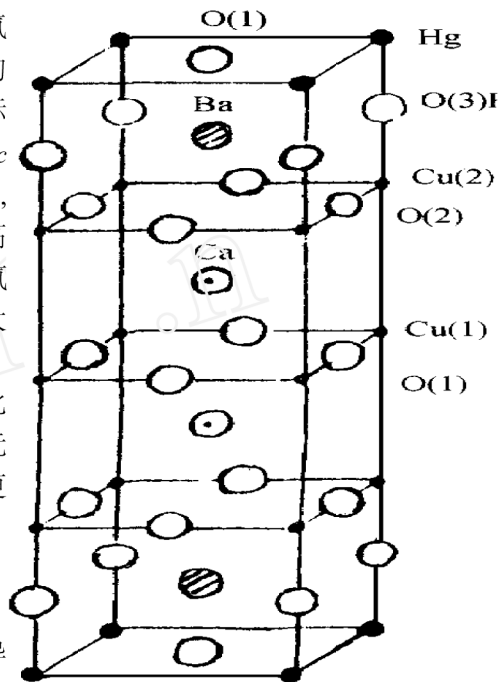


图 5 氟在 1223 相元胞中所占晶格位置

Fig. 5 The lattice site of F in 1223 phase

### 参 考 文 献

- 1 Bednorz J G, Muller A. Z. Phys., **1986**, **B64**:189; Mod. Phys. Rev., **1988**, **60**: 585
- 2 Whangbo M H, Torardi C C, et al. Science, **1990**, **249**: 1143
- 3 Ohta Y, Tohyama T, Maekawa S, et al. Phys. Rev. B, **1991**, **43**: 2968
- 4 Li Haiping, Cao Xiaohui. Acta Physica Sinica, **1992**, **41**: 851; 李海屏, 高孝恢. 物理学报 (Wuli Xuebao), **1992**, **41**: 851
- 5 Gao X H, Jiang S F, Li J, et al. Phys. Rev. B, **1994**, **46**: 1237
- 6 Gao De, Jiang Shufeng, Cao Xiaohui, et al. Chinese Journal of Low Temperature Physics, **1997**, **19**: 68; 高德, 蒋淑芬, 高孝恢等, 低温物理学报 (Diwen Wuli Xuebao), **1997**, **19**: 68

- 7 Zhao Zh X, Zhu W J , *et al.* *Physica C*, **1994**, **228**:235
- 8 Wang Y T, Hermana A M , *et al.* *Physica C*, **1995**, **229**: 254
- 9 Paranthaman M. *Physica C*, **1994**, **228**: 222
- 10 Pauling L. The Nature of Chemical Bond. Cornell Univ. Press, 1960 ,75p
- 11 Ren Y T, Chang H , *et al.* *Physica C*, **1993**, **227**: 273

## Structure and Superconductivity of 1223 Phase in F-doped Hg-based Superconductor

Gao Xiaohui      Li Jie

(Department of Chemistry, Central South University of Technology, Changsha 410083)

Xiao Shenxiu      Chen Tianlang

(Department of Chemistry, Sichuan United University , Chengdu 610064)

**Abstract** 1223 Hg-based Hg-Ba-Ca-Cu (O ,F) superconductor was prepared. It was proved that F entered 1223 superconductive phase and located at O(3) lattice site. The critical temperature  $T_c$  of the samples doped with fluoride but without annealing is as high as 133.8 K, which is  $\sim 22$  K higher than that of Hg-Ba-Ca-Cu-O standard samples. With the substitution of F with O, the carrier's concentration in the superconductor is nearly close to the optimum value, which leads  $T_c$  of F-doped samples increasing greatly.

**Keywords:** 1223 Hg-based superconductor, Quasi-perovskite structure, Superconductivity, Doping-fluoride