

研究简报

Tl 系列超导体中掺 F 研究

周鼎元*

(上海闸北教育学院, 上海 200070)

徐昌华

(上海工业大学, 上海 200072)

陈 敏

(上海市长城电子工业公司, 上海)

关键词: Tl 系超导体 掺 F

在 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中掺加 F 的研究已有不少报道⁽¹⁾。本文研究在 Tl 系列超导体中掺 F 对超导性能的影响。

实 验 部 分

一. 样品制备:

先将 BaO_2 、 SrO 、 CaO 、 Y_2O_3 、 CuO 等按计量比混合, 在 920°C 长时间加热, 再加入 PbO 、 CuF_2 、 Tl_2O_3 , 其中 PbO 、 CuF_2 按计量比加入, Tl_2O_3 需按计量比过量 20~50%, 然后在通氧气的条件下烧结, 在烧结过程中需多次补充 Tl_2O_3 , 使它的量始终不低于计量比的量, 但最后一次, 要控制 Tl_2O_3 在烧结结束时接近计量比的量。烧结温度为 $900\sim 940^\circ\text{C}$, 烧结时间累计为 2~3 小时。烧结后在通氧气的条件下缓慢冷却到室温, 或在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 时保持一定温度 1~2 小时后再缓慢冷却到室温。

二. T_c 的测定:

用标准直流器引线法测量 $R-T$ 关系, 以零电阻温度为 T_{c0} 。

三. 晶体结构的测定:

在 Riguka D / Max X 射线衍射仪上收集各样品的多晶粉末衍射图, 并测定其晶胞参数。在粉末衍射图上, 除了表 1 中编号 2、4、6、8 四种样品有杂相的谱线外, 其余样品的谱线均符合含晶胞参数的指标化。

另外, 还分别收集 $\text{TlCaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_x\text{F}_{0.5}(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x\text{F}_{0.5}$ 和 $(\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x\text{F}_{0.5}$ 的衍射强度数据, 操作条件为: 铜靶, 40kV, 20mA, 石墨单色器, $2\theta = 6\sim 100^\circ$, 步宽 0.05° , 计数时间 10s。经儿轮电子密度的计算后确定上述三种样品的晶胞中金属原子的位置, 负价元素原子的位置可计算差值电子密度扣除金属原子的贡献, 并结合结构

本文于1993年11月15日收到。

* 通讯联系人。

化学和晶体化学知识来确定,得到了各原子的结构参数。再根据各原子的结构参数计算出键长,然后根据键价理论公式 $S = (R/R_0)^{-N}$ 和有关参数⁽²⁾, 求出各原子的原子价(其中负价原子按氧原子计)。

结 果 与 讨 论

$Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1-4$) 四种超导体及其掺 F 样品的空间群都为 $D_{4h}^{17} - I\frac{4}{m}mm$, 它们的晶胞参数和 T_{CO} 见表 1。从表 1 可知上述超导体掺 F 后, 晶胞参数和 T_{CO} 都无明显改变。根据已测定的 $Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$ ($n=1-4$) 四种超导体中各原子的原子价^(3, 4), 知道它们都接近正常价态, 正价和负价总和也都接近 $4n+8$ 。因此, 用不同价态的 F⁻ 代替 O^{2-} 进入晶格就比较困难。

$TlCaBa_2Cu_2O_x$, $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_x$ 和 $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_x$ 及其掺 F 样品的空间群都为 $D_{4h}^1 - P\frac{4}{m}mm$, 它们的晶胞参数和 T_{CO} 一并列于表 1。从表 1 可知上述三种超导体掺 F 后, 晶胞参数 a 、 c 增大, T_{CO} 出现升高, 当 F 量为 0.5 或 1.0 时, T_{CO} 升高最多。

表 1 晶胞参数和 T_{CO}

Table 1 Lattice Parameters and T_{CO}

No.	formula	$T_{CO}(K)$	Lattice parameters(Å)	
			a	c
1	$Tl_2Ba_2CuO_6$	61.0	3.866	23.180
2	$Tl_2Ba_2CuO_{5.7}F_{0.6}$	60.8	3.865	23.180
3	$Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$	100.3	3.856	29.186
4	$Tl_2CaBa_2Cu_2O_{7.6}F_{0.8}$	100.3	3.857	29.189
5	$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	119.6	3.858	35.669
6	$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{9.5}F_{1.0}$	118.8	3.858	35.667
7	$Tl_2Ca_3Ba_2Cu_4O_{12}$	107.7	3.854	42.070
8	$Tl_2Ca_3Ba_2Cu_4O_{11.4}F_{1.2}$	108.0	3.854	42.072
9	$TlCaBa_2Cu_2O_x$	81.5	3.852	12.713
10	$TlCaBa_2Cu_2O_xF_{0.2}$	81.4	3.852	12.717
11	$TlCaBa_2Cu_2O_xF_{0.5}$	82.5	3.854	12.726
12	$TlCaBa_2Cu_2O_xF_{1.0}$	82.2	3.857	12.735
13	$TlCaBa_2Cu_2O_xF_{1.5}$	81.6	3.863	12.741
14	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_x$	80.5	3.785	12.059
15	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_xF_{0.2}$	80.7	3.784	12.068
16	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_xF_{0.5}$	81.8	3.791	12.085
17	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_xF_{1.0}$	82.0	3.795	12.093
18	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_xF_{1.5}$	81.2	3.804	12.099
19	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_x$	93.8	3.803	12.010
20	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_xF_{0.2}$	94.0	3.804	12.016
21	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_xF_{0.5}$	94.8	3.806	12.025
22	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_xF_{1.0}$	94.4	3.810	12.032
23	$(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_xF_{1.5}$	93.7	3.815	12.038

$TlCaBa_2Cu_2O_xF_{0.5}$, $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_xF_{0.5}$ 和 $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_xF_{0.5}$ 三种样品的结构参数和各原子的原子价列于表 2。从表 2 可知这三种掺 F 样品中, 正价和负价总和分

别为 13.2、12.9、12.8，其中 O(3) 位的原子价分别为 1.76、1.78、1.76，明显偏低，因此掺加价态较低的 F 就有可能代替价态较高的 O^{2-} ，进入原来晶胞中的 O(3) 位。

F⁻ 的离子电荷比 O^{2-} 少，跟正价离子的引力就较弱，因此掺 F 使晶胞参数增大。当掺 F 量较少时，F 主要代替晶胞中的 O(3)，使晶胞参数 c 明显增大， T_{CO} 升高。当掺 F 量较多时，F 就可能较多地代替 O(2)、O(1)，使晶胞参数 a 也明显增大， T_{CO} 出现下降。

Tl 系列超导体中掺 F 的机理正在进一步的研究。

表 2 结构参数和原子价

Table 2 Structure Parameters and Atomic Valences

TlCaBa ₂ Cu ₂ O ₇ F _{0.5}							
	Tl	Ca	Ba	Cu	O(1)	O(2)	O(3)
x	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0
y	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0.5
z	0	0.5	0.192	0.369	0	0.158	0.383
$B(\text{\AA}^2)$	0.3	0.5	0.3	0.5	1.6	1.5	1.8
atomic valence	2.56	2.16	2.25	2.03	1.92	2.16	1.76
(Tl _{0.5} Pb _{0.5})CaSr ₂ Cu ₂ O ₇ F _{0.5}							
	(Tl, Pb)	Ca	Sr	Cu	O(1)	O(2)	O(3)
x	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0
y	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0.5
z	0	0.5	0.190	0.348	0	0.168	0.374
$B(\text{\AA}^2)$	0.3	0.6	1.0	0.3	1.5	1.6	2.0
atomic valence	2.52	2.16	1.89	2.28	1.92	1.96	1.78
(Tl _{0.5} Pb _{0.5})(Ca _{0.8} Y _{0.2})Sr ₂ Cu ₂ O ₇ F _{0.5}							
	(Tl, Pb)	(Ca, Y)	Sr	Cu	O(1)	O(2)	O(3)
x	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0
y	0	0.5	0.5	0	0.5	0	0.5
z	0	0.5	0.191	0.347	0	0.166	0.376
$B(\text{\AA}^2)$	0.5	0.6	1.0	0.3	1.7	1.8	1.2
atomic valence	2.49	2.24	1.85	2.20	1.90	1.93	1.76

参 考 文 献

- [1] 杨宏顺等，低温物理学报，15，167(1993).
- [2] Brown, I. D., *Acta Crystallogr.*, Ser. A, 32, 24(1976).
- [3] 周鼎元等，物理化学学报，5，260(1989).
- [4] 周鼎元等，物理化学学报，5，641(1989).

STUDIES ON DOPING WITH F TO THE TI SYSTEM SUPERCONDUCTORS

Zhou Dingyuan

(Shanghai Zhabei Education College, Shanghai 200070)

Xu Changhua

(Shanghai University of Technology, Shanghai 200072)

Chen Min

(Chang Cheng Electroic Industrial Corp. In Shanghai)

Doping the superconductor $Tl_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) with F, both the T_c and lattice parameters have no remarkable differences. But doping $TlCaBa_2Cu_2O_7(Tl_{0.5}Pb_{0.5})CaSr_2Cu_2O_7$ and $(Tl_{0.5}Pb_{0.5})(Ca_{0.8}Y_{0.2})Sr_2Cu_2O_7$ with F, the lattice parameters a , c and T_c increase apparently. When the ratios of F in the superconductor molecular formula reached 0.5 or 1.0, the T_c reached the highest. We discussed the above phenomena on the F and O ionic structures, atomic valences and the crystal structures of the superconductors.

Keywords: **Tl system superconductor** **doping with F**