

离子代换对高 T_c 氧化物超导材料的影响

都有为

(南京大学固体物理研究所)

摘 要

本文从离子代换的角度综述了 La_2CuO_4 系列、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系列高温超导材料,介绍了无稀土元素的高 T_c 氧化物超导材料主要的实验研究结果.通过离子的代换,改变超导特性,为探索高 T_c 超导的机制提供必要的实验事实.

一、 La_2CuO_4 系列

$\text{La}_2\text{CuO}_{4-x}$ 化合物随着温度变化会产生反铁磁相变与结构相变,相变温度随氧含量而变化.反铁磁相变温度 T_N 已由中子衍射测定为 220K, 240K, 290K 等值.结构相变温度 T_d (四角 \rightleftharpoons 正交) 约为 260°C. 早期,人们认为这一系列具有半导体特性.近期工作表明,在一定的工艺条件下它可以呈现超导性, T_c (起始) = 40K, $T_c = 16\text{K}$ (为简便起见,本文中未加括号的 T_c 均代表电阻值为零的 T_c 值).通过离子代换可以提高 T_c 值,目前已可达 40K 左

右. 尽管此系列的 T_c 值并不算高,但是对它深入的研究有利于弄清高 T_c 的机制.

1. 稀土离子的代换

稀土离子半径由于镧系收缩而相近,原则上允许代换一定量的 La 离子.对 $(\text{La}_{0.9-y}\text{R}_y\text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 系列的研究结果^[1]表明: CeO_2 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 具有较低的溶解度,当置换量 $y > 0.05$ 时,会呈现第二相. Pr 具有较高的代换量, $y = 0.7$, 当 $y = 0.05$ 时, T_c 与稀土的关系如图 1 所示, T_c (起始) 随原子序数的增加而减少,至 Gd 达极小点,继后又增至 Lu. La ($4f^0$), Lu ($4f^{14}$) 离子磁矩为零,而 Gd ($4f^7$) 具有最大的自旋磁矩,因此 T_c 的下降可解释为传

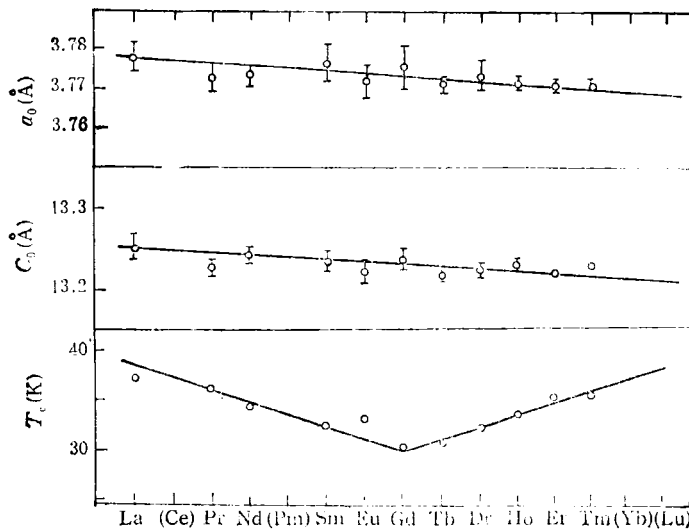


图 1 $(\text{La}_{0.93}\text{Sr}_{0.1}\text{R}_{0.07})_2\text{CuO}_4$ 的点阵常数及 T_c (起始) 与稀土离子的关系^[1] (R 代表稀土离子)

导电子受 4f 电子的交换散射所致。总的 T_c 变化量并不大，这意味着稀土离子层对超导影响较小。从晶体结构出发可以看出存在 Cu-O 所决定的二维超导特性，而稀土离子介于 Cu-O 平面之间不参与超导。人们对 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 单晶样品的测量表明临界磁场 H_c 具有各向异性，平行于 C 平面的值远高于垂直于 C 面的，二者之比为 6，由此亦证明它具有二维电子输运特性。

2. 碱土离子的代换

将少量 Sr 或 Ba 代换 La 是获得稳定的超导性的重要条件。Sr 离子的代换可以较大地提高 T_c ，并使转变温区变窄， $H_{c2}(0)$ 可达 76T，高于 Ba 的 $H_{c2}(43\text{T})$ 。Sr 的代换对 T_c 的影响见图 2^[2]。对于 Ba, Sr 代换的作用，通常有二种观点：其一，少量的 Ba 或 Sr 代换可以降低四角 \rightleftharpoons 正交相变温度 T_d ，有利于四角结构的稳定，从而形成金属型的超导态。例如， $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 化合物的 T_d 随 Sr 含量增加而降低。当 $x=0.15$ 时，具有最大的抗磁效应，相应的 $T_d=150\text{K}$ ， $T_c=35\text{K}$ 。其二，Ba 和 Sr 离子都为正

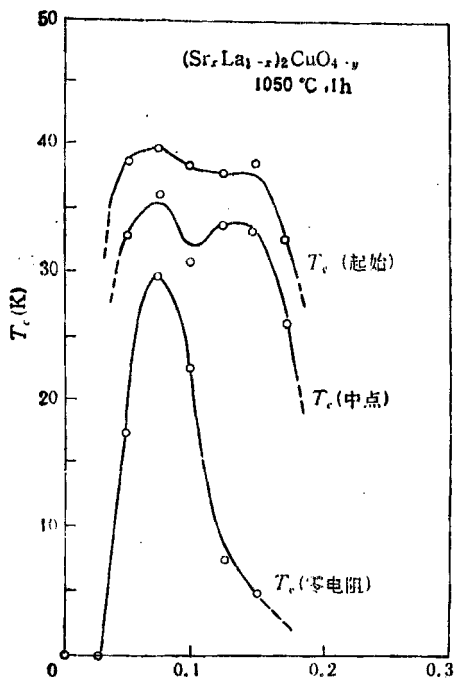


图 2 $(\text{Sr}_x\text{La}_{1-x})_2\text{CuO}_{4-y}$ 的 T_c 与 Sr 含量的关系^[2]

二价，如果代换三价的 La，则将促使部分 Cu^{2+} 转变为 Cu^{3+} ，从而有利于产生超导态。

3. Cu 离子的代换

从离子半径考虑 Cu 离子可以被其它 3d 过渡族离子所代换。对 $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})_2\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 系列研究的结果表明，当 $y=0.05$ 时，不论 3d 元素离子磁矩的高低和 3d 电子的多少，超导性均遭破坏^[3]，其中 M 为 3d 过渡族离子 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn 等。这意味着超导主要取决于 Cu(3d)O(2p) 电子。Anderson 曾提出共振价键模型解释之。

4. 同位素效应

同位素效应在发展 BCS 理论中起了重要的启蒙与奠基作用。根据 BCS 理论， T_c 与超导元素原子同位素质量 M 的平方根之积为一常数，即 $T_c M^{1/2} = C$ ，通常表述为 $T_c M^\alpha = C$ 。能带理论计算表明，费米能级附近态密度主要是 Cu 的 3d 带与 O 的 2p 带杂化导致的，因此氧离子与铜离子之间存在强耦合键。假如超导态的存在仍然是电子-声子的耦合，那么用 Cu 或 O 的同位素进行离子代换将会影响 Cu-O 的振动频率，从而改变 T_c 值。Batlogy 等人^[4]用 O^{16} 代换 O^{18} 研究了 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中的同位素效应。实验结果显示出非零的同位素效应， $\alpha=0.16 \pm 0.02$ ，因此认为至少有部分电子-声子相互作用对超导有贡献。Bishop 等人^[5]发现超声在 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4-x}$ 超导体中传播时，声速随着温度降低显著变慢，但在 T_c 温度达到最低点，低于 T_c 时，由于呈现费米面的能隙，声速又显著地增大，这表明电子、声子之间存在强的耦合作用。超导能隙 Δ 为 8 到 14meV。能隙对转变温度 T_c 之比为 $2\Delta(0)/k_B T_c \geq 5.2$ ，较 BCS 弱耦合理论计算的结果 3.53 为大。同样对比热 C_v 的测量，参数 $\beta = \Delta c / r T_c$ ，值介于 2 与 10 之间（其中 $\Delta c = c_v^s - c_v^n$ 为超导态与正常态比热之差），亦较 BCS 值 1.43 为大，因此此类超导体是不能用 BCS 弱耦合理论进行描述的，可能存在强的电子-声子相互作用或其它类型的超导机制。

实验结果表明，外压力可以增加此类超导

体的 T_c 值, 其变化率为 $\frac{dT_c}{dP} \approx 1\text{K/kbar}$. 如

此大的正压力效应似乎适合金属/半导体界面超导态的图象, 然而大的 Meissner 效应又表明超导态为体效应. 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 结构的材料相比, 压力对 T_c 影响甚小, $dT_c/dP \approx 0.02 \pm 0.02\text{K/kbar}$. 其机制尚有待于阐明.

二、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系列

此类化合物的通式可写为 $\text{R}_1\text{A}_2\text{B}_3\text{X}_7$, 其中 R, A, B 分别代表稀土族、碱土族以及 3d 过渡族元素离子, X 代表氧、氟、硫等阴离子. 有关离子代换的主要结果归纳如下.

1. R 离子

R 为镧系稀土族元素, 除 Ce, Pr, Pm, Tb 外, 均已制成单相的 $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 化合物, 超导特性综合于表 1. 由于制备条件的差异, 不同作者

所报道的数据未必相同, 但似乎有共同的规律^[6]: 轻稀土元素倾向于较小的正交分裂, 较高的正常态电阻, 负的温度系数以及宽的超导转变温度; 重稀土元素显示出较大的正交分裂, 较低的正常态电阻, 正的电阻温度系数以及较窄的超导转变温度. 由表 1 显见, 稀土元素离子代换对 T_c 没有严重的影响, 即使用自旋磁矩最大的 Gd 离子代换, 亦可获得甚高的 T_c 值. 从晶体结构看, Y 层是缺氧的, 因此超导只能来源于 $\text{CuO}_2\text{-BaO-CuO}_2$ 层. Tozer 等人^[7] 在测定 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单晶体的电阻率时发现甚大的各向异性, 垂直于 C 面的电阻率高于 C 面的 30 倍, 并且基本上不依赖于温度. 多数人认为, 超导是二维的, 但亦有人认为是一维或三维的. 稀土元素对超导特性的影响是值得研究的课题, 例如以 Tm 代 Y, 发现有较高的 H_c 值. 此外, 研究磁性与超导性的关系亦是颇有意义的, 在低温下反铁磁有序与超导可以共存, 对于

表 1 $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的超导特性 (R 代表稀土元素)*

R	Y	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
T_c (K)	起始	98 93.5	91 77 91		91 94 85 93	94 96	95 94 103		94 Ba _{0.875} Dy _{0.625} CuO ₃	93 88	94	91 91.96	91	91
	中点	92.5 92.6	60		88 79 96.5 93.5	94.5 93.5	93.5		92 92.6	92.5 93.4	89.5 93.2	88 91.5 86	87 89.5	
	零电阻	91 94 91.4	75 48 79		70 82 70 94.5	88 93.5	92 94.5		90.2	88	87	83 90.5	83	85
H_{c1} (Oe)	500				170 (4.8K)									
H_{c2} (T)	>340 (0K) 14 34 (77K)				>5.5 (4.8K)				340 (0K) 10 (80K)			36 (77K)		
J_c (A/cm ²)	>1100 77K, H=0													

* 表中各项数据引自如下文献: Phys. Rev. Lett., 58(1987), 1676, 1888, 1891; Jap. J. Appl. Phys., 26(1987), L854, L978, L1023; Solid State Comm., 63(1987), 129, 497, 507, 649, 711, 817, 915; 64(1987), 707, 1133; Appl. Phys. Lett., 51(1987), 282, 371.

Nd, Sm, Gd, Dy, Er 稀土离子, 反铁磁有序温度分别为 0.52, 0.61, 2.25, 0.90, 0.60K^[7].

2. A 离子

A 离子通常为碱土金属离子, 如 Ba, Sr, Ca, Pb. 根据现有实验结果, 其它离子取代 Ba 离子均会降低 T_c 值. 研究较多的是 Sr 离子, Sr 取代 Ba 会呈现复杂的 $R-T$ 曲线, 并认为有可能存在 230K 的超导相, 但是根据 Veal 等人^[8]的实验结果, T_c 却随 Sr 含量单调下降, 见图 3.

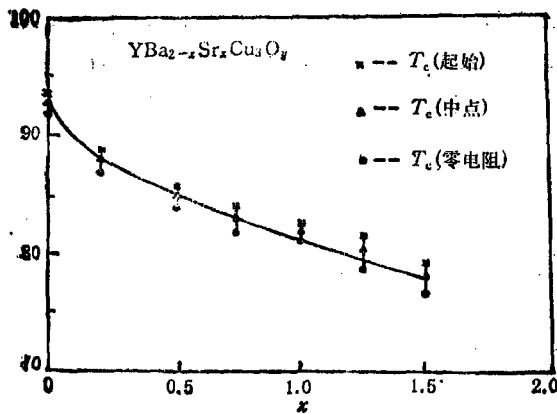


图3 $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_y$ 的 T_c 随 Sr 含量的变化^[9]

3. B 离子

B 离子通常为 3d 过渡族元素, 到目前为止, 纯铜离子的 T_c 最高, 任何其它离子的代换均将降低 T_c 值. 例如, 以 10% 的 B 离子代换 Cu 离子时, $YBa_2(Cu_{0.9}B_{0.1})_3O_y$ 的 T_c 及磁化率 $\chi(100K)$ (温度下测定) 随 B 离子的变化如图 4^[9] 所示. T_c 随 3d 电子数增加而降低, 至 Co 离子为最低, 继后又增加, 到 Cu 离子时达最大. 与此相对应的是磁化率变化恰好相反, Cu 为最小, Co, Fe 最大, 然而 Fe, Co 却具有较大的自旋磁矩. 可能的解释是: 传导电子与 d 电子交换散射导致超导对的破坏. 耐人寻味的是, $Zn^{2+}(3d^{10})$ 取代 (12—13)% 的 Cu 离子可以使超导消失, 但晶体继续保持正交对称性, 而用 $Ga^{3+}(3d^{10})$ 取代 Cu 离子时, 6% 的取代量可以使晶体从正交对称性转变为四角对称性, 但 T_c 下降甚小, 20% 的取代量相应的 T_c 约为 60K. Zn^{2+} 与 Ga^{3+} 分别择优占据 Cu(2) 与 Cu(1) 晶位.

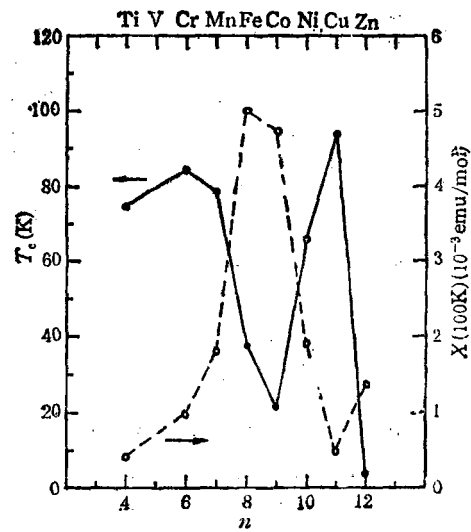


图4 $YBa_2(Cu_{0.9}B_{0.1})_3O_y$ 之 T_c 及磁化率 χ 随 3d 电子数的变化^[9]

因此得出结论: 决定超导是 Cu(2) 晶位离子, 而 Cu(1) 晶位离子对超导影响较小^[10]. 中子衍射表明, Co 和 Al 择优占据 Cu(1) 晶位, 但取代一定量后, 均会显著地降低 T_c . 此外, Cu(1) 晶位附近的氧缺位同样会显著地影响 T_c , 因此对 Cu(1) 的作用尚有待于多方面的研究. 穆斯堡尔效应表明, Fe 离子基本上处于 Cu(1) 晶位, 在低温时超导可以与自旋玻璃态的磁有序共存^[11,12]. 对比 $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ 与 $GdBa_2 \cdot (Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ 二系列样品, 后者比前者的 T_c 随 Fe 含量的增加而下降得更快些, 这意味着 Y 层的稀土元素与 CuO 层的 3d 元素相互作用可以影响超导性能^[13]. 同时当 $x \approx 0.08$ 时, 正交转变为四角晶体结构, 但 $T_c \sim x$ 曲线并未出现非连续点, 因此正交结构并非是产生超导的必要条件.

4. X 离子

X 离子通常为氧离子, 亦可用氟、氯、硫进行部分代换. 氧含量对超导起着十分关键的作用^[14] (见图 5), 大致上分三个区域: (a) 高 T_c 区, $T_c \sim 90K$, 正交结构, $6.8 \leq x \leq 7.0$; (b) 低 T_c 区, $T_c \approx 50-70K$, 正交结构 $6.4 \leq x \leq 6.8$, (c) 非超导区, 四角结构, $x = 6.4$. 根据这些实验事实, 人们曾提出 Cu(1) 晶位中氧离子-缺位有序是决定超导的重要因素. 然而, 上

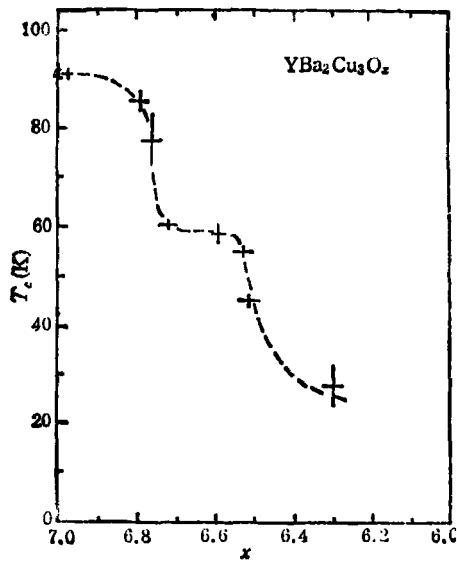


图5 氧含量对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ T_c 值的影响^[14]

述 Zn, Ga 离子的代换结果又对此观点提出非议。

氟也可部分地代换氧。Bbargava 等人^[15] 将含 F 的样品在 77K 与 239K 之间进行循环冷热处理,发现可以显著地增高 T_c 值。若以硫代换氧,则 T_c 变化不大,但却有较大的抗磁效应和较高的临界磁场 H_c 值^[16]。若以 Cl 代换氧,则 T_c 有所下降。

5. 同位素效应

人们曾以 Cu, Ba, O 的同位素代换,发现对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系列的样品没有显著的同位素效应。例如,以 O^{18} 代换 O^{16} , T_c 基本上没有变化, $\alpha \approx \pm 0.0 \pm 0.027$ ^[17], $T_c(^{65}\text{Cu}) - T_c(^{63}\text{Cu}) = 0.2\text{K}$, $T_c(^{138}\text{Ba}) - T_c(^{135}\text{Ba}) = 0.1\text{K}$ ^[18]。因此对此类材料的高温超导机制,未必是 BCS 理论所能解释的。

三、无稀土元素高 T_c 超导材料

Michel 等人首先在 Bi-Sr-Cu-O 系统中发现超导温度为 22K 的组成,继后 Chu 等人^[19] 在 Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O 与 Bi-Ca-Sr-Cu-O 系统中,发现某些多相样品的 T_c (起始)高达 120K,但 T_c 值仍然为 85K 左右,其中超导相的组成

物理

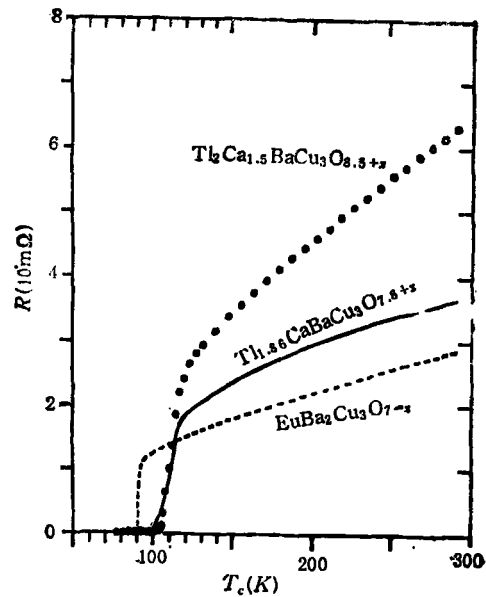


图6 Tl-Ca/Ba-Cu-O 系列样品的 $R-T$ 曲线及其与 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品进行的对比^[20]

大致为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_3\text{O}_9$, 其晶体结构为钙钛矿结构和 Bi_2O_7 层交替的正交晶系。

Z. Z. Sheng^[20] 在 Tl-Sr-Ca-Cu-O 系列中找到 $T_c \approx 125\text{K}$ 的组成,其离子比例约为

$$\text{Tl}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2:2:2:3,$$

$R-T$ 曲线见图 6。Tl 是剧毒物品, -20°C 就开始挥发,因此制备时格外要注意安全,即使已烧结成超导体的样品,其中 Tl 还会挥发出来,通常应用有机物包裹。

无稀土元素高 T_c 超导材料的研制成功,意味着人们已向更广的领域开拓。

至今,高 T_c 超导材料的研制基本上处于积累经验与摸索阶段。接近室温的超导现象时显时隐。目前,人们对超导材料的特性进行着广泛的研究,从不同的角度,使用不同的手段积累科学的数据与资料,为最终揭示高温超导的奥秘以及研制出更优良性能的超导材料进行着不懈的努力。

笔者目前在美国工作,无法了解国内超导研究的进展,因此本文中无法将国内这方面卓越的工作概括进来,深感歉意。

(下转第 118 页)