

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

新穎鉈系與汞系高溫超導體與其靶材之研製(三)

計畫編號：NSC87-2112-M-009-027

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：陳登銘 執行機構及單位名稱：國立交通大學應用化學系

一、中文摘要

本研究之主旨在於探討鉈鉕鈣銅超導體高溫超導體之離子缺陷與化學取代對其晶體結構以及超導性之效應。Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca₂Cu₃O_x (簡稱 Tl-1223)超導體中，鉈分別以鉛、鈹、鉀離子加以取代，其取代上限分別為 0.6, 0.25 與 0.25；此外，Tl-1223 中鈣離子若以鈹離子加以取代，其取代上限則為 0.05。在此部份研究中我們詳細探討了金屬離子取代的 Tl-1223 樣品中，無論所摻加離子屬於電子或電洞摻雜，其氧含量與鉈含量均隨之改變，一般而言，樣品之臨界溫度可以有效藉離子摻加加以調控，最高臨界溫度出現在具最高氧含量組成的樣品中。

在 Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca₂Cu₃O_x 系列中，僅在 0.5 ≤ x ≤ 0.8 的範圍中可以再現地合成出 Tl-1223 結構超導體；此外，Tl-1223 中鉈自然缺陷通常約為 20-30%，但離子缺陷雖高達 60% 的樣品，依然可維持穩定的晶體結構，此發現與實驗所得鉛離子取代鉈之飽和值一致。

在磁性與結晶性方面，化學計量與 X 光繞射研究顯示：摻加過量的鈹、鉛、銻及鉀離子均會造成雜質；但 SEM 與 AFM 所觀察所得的晶粒特性顯示：鈹、鉛、銻之摻加有助於結晶相形成，而鉀之摻加則明顯產生晶界且不利於樣品的結晶性。此外鈹與鉛摻加量之增加會造成 H_c 之增加

另一方面，本研究分別在 900°C 常壓氧氣氛下合成 (Tl_{1-y}Pb_y)(Ba_{2-x}La_x)CaCu₂O_{7-δ} (0 ≤ x ≤ 1.0; 0 ≤ y ≤ 0.4；簡稱 Tl-1212) 與在 920°C 合成摻雜鉀之 Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca₂Cu₃O_x 等系列高溫超導體，以探討鉛、銻與鉀離

子之取代對於上述超導體之晶體結構化學、臨界溫度(T_c)、電阻率、磁化率以及氧含量變化之效應。X 光繞射數據顯示：當 Pb⁴⁺ 取代量為 0 或 0.2 時，可合成出純 Tl-1212 相。但當 Pb⁴⁺ 取代量為 0.4 時，則發現有 BaPbO₃ 與 Tl-1212 兩相共存。此外，晶格常數 a 軸長度隨著 La³⁺ 取代量增加而增加，而 c 軸長與單位晶格體積則減少。

另一方面，當 Pb⁴⁺ 取代量分別為 0、0.2、0.4 時，則隨著 La³⁺ 取代量之增加，臨界溫度先增後減，其最高臨界溫度分別為：87K (x=0.3)、88K (x=0.2)、83K (x=0.3)；當所摻加銻超過取代上限之後，T_c 會降低並且導致樣品趨向半導體與絕緣性，終至造成超導性之消失。另外，摻雜鉛離子 Tl-1212 樣品之氧含量則因鉈缺陷之存在而較無規則性。

在鉀摻雜之 TlBa_{0.5}Sr_{1.5}Ca₂Cu₃O_x 化合物中，鉀的取代並未造成 Tl-1223 結構改變，臨界溫度也無明顯改變，而超導磁體積分率則會隨著鉀含量增加而降低，故本研究推測鉀並未完全取代鉈並進入超導體晶格中。

關鍵詞：摻加金屬的鉈鉕鈣銅超導體、草酸共沉法、化學取代、麥斯納效應、電洞濃度、碘滴定、釘扎效應

Abstract

The first part of this research is attempted to investigate the effect of ion defects, ion substitution and dopant contents on the crystal structure, superconductivity, magnetic properties and microstructure of

high T_c . $Tl(Ba_{1-x}Sr_x)_2Ca_2Cu_3O_z$ (Tl-1223) phases. A variety of attempts including doping of Sr and Pb ions have been made in order to study the formation of pure Tl-1223 phases. Furthermore, in order to understand the role that chemical composition plays we have determined the composition of constituent ions by ICP-MS analysis and study the crystal structure and superconductivity of M-doped $(TlM)(Ba_{1-x}Sr_x)_2Ca_2Cu_3O_z$ ($M = Pb, Bi$) samples. Major results of this research are:

(a) The structural stability for $Tl(Ba_{1-x}Sr_x)_2Ca_2Cu_3O_z$ phases has been determined to be in the range of $0.5 < x < 0.8$ and the optimal T_c was found in the poorly reproducible $Tl(Ba_{0.8}Sr_{1.2})Ca_2Cu_3O_z$ phase, whereas lower T_c was found in the highly reproducible $Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_z$ phase.

(b) The deficiency of Tl^{3+} and oxygen composition of M-doped $Tl(Ba,Sr)Ca_2Cu_3O_z$ phases was found to be dependent on the dopant contents. The Tl deficiency was found to decrease with increasing M content for phases with $M = In, Pb,$ and Bi , whereas that was found to increase for the sample with $M = K$. In spite of large Tl deficiency (i.e., in some cases it can be as large as 60%) in the crystal lattice Tl-1223 still exhibits high structural stability.

(c) The degree of oxygen deficiency in the $Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_z$ phases was found to be fairly large (i.e., as large as 80% in some cases). Unless metal ion-doping is carried out in the Tl-1223 phase, processing conditions such as prolonged or high-pressure annealing attempted to increase oxygen content of the Tl-1223 samples were found to be ineffective and the maximal value of z could only reach 8.75 without M doping.

(d) The oxygen deficiency of $(Tl_{1-x}M_x)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_z$ phase can be effectively reduced when Tl^{3+} is substituted by cations

of Pb or Bi. We have also estimated the increment of oxygen composition (i.e., hole doping) to be 2.86 and 8.41 per M atom upon doping for phases with $M = Pb$ ($0 < x < 0.2$) and Bi ($0 < x < 0.05$), respectively.

(e) The substitution limit of M for Tl in $(Tl_{1-x}M_x)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_z$ has been determined to be 0.6, 0.25, 0.25 and 0.25 for phases with $M = Pb, Bi, K$ and In , respectively. T_c of M-doped Tl-1223 phase was found to increase with increasing M content for phases with $M = Pb$ and Bi while that of K- or In-doped Tl-1223 phases was found to be unchanged with increasing dopant content.

(f) Pb-, Bi-, In- and K-doping in the phases will result in the formation of impurities which may be related to the pinning of M-doped Tl-1223 phases. Furthermore, we propose that intragrain impurities were likely to form in samples doped with Bi, Pb and In while intergrain impurities were found to exist in K-doped Tl-1223 phase, as indicated by X-ray diffraction, SEM and AFM measurements.

The second part of this research is attempted to investigate the effect of Pb, La, and K cation substitution on the structural and superconducting properties (i.e., T_c , electrical resistivity and magnetic susceptibility) of $(Tl_{1-y}Pb_y)(Ba_{1-x}La_x)_2CaCu_2O_{7.8}$ ($0 - x - 1.0, 0 - y - 0.4$; abbr. as Pb- and La-doped Tl-1212) and $(Tl_{1-x}K_x)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_z$ (K-doped Tl-1223) high- T_c cuprate superconductors that were synthesized at 900 — and 920 —, respectively, under ambient oxygen atmosphere. Pure Tl-1212 phases with Pb content of 0 and 0.2 can be prepared, whereas $BaPbO_3$ and Tl-1212 were found to coexist when the substitution content of Pb is 0.4, as indicated by x-ray diffraction data. Furthermore, cell parameters a and c of

Pb-doped Tl-1212 phases were found to increase and decrease with increasing La^{3+} content, respectively.

On the other hand, T_c of Pb-doped Tl-1212 phases was found to first increase and then decrease when substituted by La^{3+} for phases with Pb content of 0, 0.2, 0.4, respectively. The optimal T_c was determined to be 87K, 88K, and 83K for phases with La^{3+} content of 0.3, 0.2, and 0.1, respectively. In the substitution range of higher La^{3+} content T_c of Tl-1212 was then found to decrease with increasing La^{3+} content and La-doped Tl-1212 eventually exhibit semiconducting and insulating behaviors. In addition, the oxygen composition of Tl-1212 did not exhibit systematics which was attributed to the uncontrollable deficiency of Tl, as indicated by oxygen content analysis.

The crystal structure and T_c of K-doped $\text{Tl}(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5})\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ phases were found to be unchanged upon K^+ doping, while superconductor volume fraction of Tl-1223 phases was found to decrease upon increasing K^+ content. These observations may be rationalized by the proposal that added K^+ cation was considered not entering the crystal lattice and substituting for Tl^{3+} ion.

Keywords:

Metal-doped Tl-Ba-Ca-Cu-O cuprate superconductors, oxalate coprecipitation, chemical substitution, Meissner effect, hole concentration, iodometric effect, flux pinning effect

二、緣由與目的

本研究主要探討 $\text{Tl}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 與 $(\text{Tl},\text{Pb})(\text{Ba},\text{La})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 等兩系列離子缺陷、取代化學與超導性研究。

$\text{Tl}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系列超導體先天上具有高臨界溫度、單鈹氧層結構晶體結構、高各向異性的臨界電流密度[1]，但一

般而言，其合成條件較為嚴苛，本研究之主旨在於就化學觀點深入探討穩定 $\text{Tl}(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 晶體結構的條件，另一方面則利用陽離子取代方式，系統化地調變(Tl-1223)的電子結構，以探討晶格變化、電洞濃度、鈹缺陷與氧非計量以及氧含量對超導性變化的影響。

關於 Tl-1223 相中鋇離子的取代，Gladshchevskii 等人[2]曾有深入研究並發現 $\text{Tl}(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 之臨界溫度隨 x 值增加而降低。Aselage 等人曾探討 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCuO}_6$ 中鈹缺陷對超導性的影響[3]。此外有關於 Tl-1223 相中鈹離子的取代則曾有 Kulkarni[4]、Michel[5]、Mertelj[6]、Iyer[7]、Hur[8] 等人分別探討了鉛、鈹、鈳、鉀、銻等離子的取代，本研究也對 Tl-1223 中不同系列的離子取代對其晶格變化、電洞濃度、鈹缺陷與氧非計量以晶格變化、電洞濃度、鈹缺陷與氧非計量、氧含量變化、微結構以及超導性變化做了詳細的探討。

在前面所敘述之數種金屬系列超導氧化物中，鈹系超導體製程簡易，且具有較高臨界溫度，故本研究選擇鈹系氧化物超導體作為研究目標。Tl-1212 在鈹系中屬於低 T_c 相[9]，在合成上的難度比 Tl-1223 小。但當 Tl-1212 以不同陽離子取代時，因為氧含量及銅價數的變化會隨著晶體結構、元素組成、載子濃度而有不同的傳導及超導特性產生；本研究之主旨係以固態化學的觀點，系統化地調控陽離子的含量，輔以結構化學以及物理性質的量測，來探討 Tl-1212 中特有的超導-金屬-絕緣體的變化。

選擇適當之取代離子有三個基本考量：(1) 離子半徑。(2) 價態。(3) 取代陽離子的配位數等因素。本研究中選擇鉛離子取代鈹離子，是因 Pb^{4+} 與 Tl^{3+} 有相同的電子組態，且離子大小相似。另一方面以不具揮發性的鉛離子取代具有揮發性的鈹離子可以減少 Tl-1212 超導體之缺陷，有穩定超導體結構之功能。 La^{3+} 離子取代 Ba^{2+} 離子

屬於 electron doping 型態，可以還原處於 overdoped 狀態的 Cu 離子，藉以提昇超導臨界溫度，此為選擇鉛、銻兩離子作為摻入 Tl-1212 之主因。

在 $(Tl,K)Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 系列中，因文獻中指出鉀離子之取代與其他陽離子取代有顯著的差異性[10]，因此本論文試圖改變鉀含量以探討其取代衍生物各種性質與結構化學變化，這是本研究的兩大研究動機之一。

三、結果與討論

(一) $Tl(Ba,Sr)_2Ca_2Cu_3O_x$ 系列離子缺陷、取代化學與超導性研究

1. $Tl(Ba_{2-x}Sr_x)Ca_2Cu_3O_x$ 只有在 $0.5 < x < 0.8$ 的範圍，可以得到穩定的結構，並且其最高臨界溫度存在於 $Tl(Ba_{0.8}Sr_{1.2})Ca_2Cu_3O_x$ 相，而再現性較好的相臨界溫度則較低。

2. 就 $(Tl,M)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_x$ 的取代而言，鉍缺陷與氧缺陷會隨著取代離子種類而變化。當 M 為 In, Pb 和 Bi 的時候，缺陷會隨著取代量增加而減小，但當 $M = K$ 時，則會隨著取代量增加而增加，儘管有很大的鉍缺陷(可以高達 60%)，但通常仍可維持著 Tl-1223 結構的穩定性。

3. 於 $Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_x$ 系列中的氧缺陷濃度可以高達 80%，除非以金屬離子取代方式可能增加氧含量之外，其餘如延長退火時間或以高壓氧退火方式，均無法有效地增加氧含量($x < 8.75$)。

4. 於 $Tl(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_x$ 系列中，若我們以鉛或鉍離子取代鉍，則可以有效地減少氧的缺陷。在提昇樣品氧含量的過程中，本研究估計每增加一鉛或鉍離子的取代，可以分別增加樣品中 2.86 及 8.41 個氧原子含量。而此範圍是在鉛取代量為 $0 < x < 0.2$ 之間，鉍取代量為 $0 < x < 0.05$ 之間。

5. 在 $(Tl_{1-x}M_x)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_x$ 系列中，不同金屬離子對鉍取代極限分別為鉍 0.25、鉛 0.60、銻 0.25，其中當取代離子為鉛與鉍時，臨界溫度會隨取代量增加而增

加。而當取代金屬為鉀或銻離子時，臨界溫度則不會隨取代濃度增加而產生變化。

6. 在 $(Tl_{1-x}M_x)(Ba_{0.5}Sr_{1.5})Ca_2Cu_3O_x$ ($M = Pb, Bi, In$ 與 K) 系列中，就以及所觀察到的晶粒特性，發現鉍、鉛、銻等離子對樣品之結晶性均有益處，而僅鉀離子會產生不利於結晶性形成的影響。因此本研究顯示鉍、鉛、銻等離子容易在晶粒內造成雜質，而鉀離子則會造成晶界上雜質的形成。

(二) $(Tl,Pb)(Ba,La)_2CaCu_2O_x$ 系列離子缺陷、取代化學與超導性研究

1. $(Tl_{1-y}Pb_y)(Ba_{2-x}La_x)CaCu_2O_x$ ($0 \leq x \leq 1.0, 0 \leq y \leq 0.4$) 系列中，鉛未取代鉍時，在 La^{3+} 取代量較低($x=0, 0.1$) 的時候我們發現有 Tl-2212 雜相出現，此可能是因為反應溫度接近 Tl-2212 生成溫度所致。La 取代量為 0.2 至 0.8 時可以得到純 Tl-1212 相，可見銻具有穩定結構的功用。當銻取代量至 1.0 時則會有雜相產生，故 $(Tl_{1-y}Pb_y)(Ba_{2-x}La_x)CaCu_2O_x$ 系列中之 La 取代極限為 0.8。在 $(Tl_{0.8}Pb_{0.2})(Ba_{2-x}La_x)CaCu_2O_x$ 系列中，取代量為 1.0 以下皆可以得到純 Tl-1212 相。在 $(Tl_{0.4}Pb_{0.6})(Ba_{2-x}La_x)CaCu_2O_x$ 系列中， $BaPbO_3$ 相會伴隨著 Tl-1212 相生成，似乎無法避免。此可能是已經超過了 Pb 取代極限所致。

2. 在臨界溫度方面，鉛取代量的增加可以提昇臨界溫度 T_c ，在固定鉛組成條件下， La^{3+} 取代可以提昇 T_c (如： $Pb=0.2, x=0-0.3; Pb=0.4, x=0-0.2; Pb=0, x=0-0.3$)。當 La^{3+} 取代量超過上限時，樣品會成為 underdoped 狀態，而且超導性逐漸消失，本研究也觀察到 Superconductor-semiconductor-insulator transition 的現象。

3. 隨著 La^{3+} 取代量的增加， $(Tl,Pb)(Ba,La)_2CaCu_2O_x$ 系列化合物之晶格常數會呈現系統性之變化，即 a 軸遞增，c 軸及體積 V 逐漸遞減的趨勢，其中 a 軸長度的變

化不若 c 軸以及單位晶格體積明顯。a 軸的增長是因為 La^{3+} 取代對銅氧平面為電子摻雜效應(electron doping)，此造成銅氧的鍵結強度減弱，a 軸因而增長。c 軸與體積之變化則是因為 La^{3+} 離子半徑比 Ba^{2+} 小所造成的體積效應的效應。

4. 在氧含量方面，由於鉈缺陷可能高達 30%，故氧含量並不高。基本上氧含量呈現隨著 La^{3+} 取代量增加而上升的趨勢，但是在取代量達上限後，氧含量增加會趨緩，而在 $(\text{Tl}_{0.4}\text{Pb}_{0.4})(\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 系列中，氧含量會受到 BaPbO_3 雜相出現之影響。

5. 由 SEM 影像顯示 $(\text{Tl,Pb})(\text{Ba,L a})\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 系列超導氧化物皆具有典型層狀結構。當 La^{3+} 取代量增加之後，導致超導性消失而層狀結構也隨之消失，此時晶粒大小亦呈現明顯縮小。

6. 在鉀摻雜的 $\text{TlBa}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系列樣品中，XRD 圖譜顯示 Tl-1223 結構依然存在；而臨界溫度也沒有系統性的變化。但是 SEM 影像分析顯示晶粒會隨著鉀含量增加而變小，當 K^+ 摻雜量升高時樣品呈現類似條狀與顆粒狀的結構，此可能是因為 K^+ 並未進入超導晶格中所致。在磁性量測方面，我們發現鉀含量增加之後超導磁體積分率會減小，在磁滯曲線上 DM 值也顯著減小，此顯示有部份鉀可能進入與超導相共存的雜質中。

四、計畫成果自評

本研究主要探討 $\text{Tl}(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 與 $(\text{Tl,Pb})(\text{Ba,L a})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 等兩系列離子缺陷、取代化學、氧含量、鉈缺陷、微結構與超導關連性之研究，涵蓋範圍極為廣泛，可以提供製作高 T_c 與高 J_c Tl-1223 超導薄膜靶材之應用，具有學術價值。此外我們從事 $(\text{Tl,K})(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系列中鉀離子摻雜對超導性的影響未見於文獻中，實屬開創性之研究。

五、參考文獻

1. S. S. P. parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyer, Phys. Rev. Lett 60, 2539 (1988).
2. R. E. Gladshevskii, P. Galez, K. Lebbou, J. Allemand, R. Abraham, M. Couch, R. Flukiger, J. -L. Jorda, M. T. Cohen-Adad, Physica C 267, 93 (1996).
3. T. L. Aslage, E. L. Venturini, J. A. Voigt, D. J. Miller, J. Mater. Res. 11, 1635 (1996).
4. G. U. Kulkarni, G. Sankar and C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett. 55(4), 24 (1989).
5. C. Michel, M. Hervieu, C. martin, A. Maignan, M. Huve and B. Raveau, Physica C271, 111 (1996).
6. T. J. Mertelj, D. Mihailovic, F. C. Matocota, R. S. Liu, J. R. Cooper, I. Gameson and P. P. Edwards, Phys. Rev. B 47, 12104 (1993).
7. R. M. Iyer, P.V.P.S.S. Sastry, G. M. Phatak, I. K. Gopalakrishnan, K. Gangadharan and M. D. Sastry, Physica C 152, 505 (1988).
8. N. H. Hur, M. Paranthaman, J. R. Thompson and D. K. Christen, Physica C 268, 266 (1996).
9. R. Beyer, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Hung and S. J. Laplaca, Appl. Phys. Lett. 53, 432 (1988).
10. A. Sequerira, H. Rajagopal, I. K. Gopalakrishnan, P. V. P. S. S. Sastry, G. M. Phaatak, J. V. Yakhmi, and R. M. Iyer, Physica C156, 599 (1988).