

掺 Ca-(RPr)₁₋₂₃ 系列超导体的高压合成

熊 翰 车广灿 姚玉书 倪泳明 董 成 贾顺莲

(中国科学院物理研究所超导国家重点实验室 北京 100080)

(2000 年 8 月 3 日收到)

利用高温高压方法成功地合成出 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (其中 $R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) 单相 123 相超导体. 其结果表明, 在 Pr 系的 R-123 相化合物中掺 Ca 都能够获得高 T_c 的超导体, 其超导转变温度都在 100 K 左右.

关键词: 超导体, Pr-123 相化合物, 高压合成, 稀土

PACC: 7470V, 6250

1 引 言

众所周知 $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (PBCO) 和 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) 具有相同的晶体结构^[1,2], 同属 123 型化合物. 结构中既有二维 CuO_2 面, 又有一维的 Cu-O 链. 但以往研究表明它们却具有完全不同的物理性质, YBCO 具有高于 90K 的超导电性, 而 PBCO 却是非超导的绝缘体^[3]. 人们在对 Pr 部分替代 Y 的 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系的超导电性的研究中发现, 随着 Pr 含量的增加, T_c 单调下降, 在 Pr 的含量超过 0.60 时其超导电性完全消失^[4,5]. 为寻求这种 Pr 对超导电性的抑制的原因, 人们进行了大量的实验研究, 并根据各自的实验结果提出了相应的解释, 最有代表性的有以下几种: 认为 Pr 离子在这些化合物中是 +4 价或 +3, +4 混合价的, 其多余的电子将填充空穴导致载流子密度下降即所谓“hole filling”^[6,7]; 磁性稀土离子导致磁拆对^[8,9]; Pr 的局域 4f 电子与 CuO_2 面上氧的 2p 电子发生杂化从而导致空穴局域化^[10]; 还有的认为是 Pr 离子占位到 Ba 位引起超导电性猝灭^[11] 等等. 最近在 $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 单晶中发现体超导电性之后^[12], 又有报道纯 $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 块材多晶超导电性, 有人认为它们属于缺陷超导体. 因此, 对 Pr 在 123 相中的超导电性的作用还应当做进一步的研究. 另外, 以往研究表明利用 Ca 部分替代 Y 使得 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 化合物中超导转变温度下降, 与此相反, 最近我们研究显示利用 Ca 替代部分 Pr 时, $(Pr_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 化合物的超导转变温度在 Ca

含量为 $x = 0.5$ 时有一个极大值, T_c 可能达到 110K 以上. 还有一个问题, 倘若纯 $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 与 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 具有相同的超导机理, 为什么用部分 Pr 替代 Y 又导致 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导温度下降以至猝灭呢? 以前, 为了弄清 Pr 抑制 123 相超导电性的机理, 曾进行过大量实验研究, 发现 R^{3+} 的离子半径越大, 猝灭超导电性所需 Pr 含量越少^[13]. 因此完全有必要对 $(R_{1-x}Pr_x)_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ 体系的超导电性进行深入研究. 本文采用高压合成办法, 成功地合成出一系列 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) 超导体, 其 T_c 均在 100K 左右, 高于 $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 传统超导化合物的 T_c .

2 实验方法

要想得到高掺 Ca 的 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) 单相 123 相化合物, 合成必须在高压下进行. 在高压合成之前需要对原料进行预烧. 首先用纯度为 99.99% 的 Pr_6O_{11} , R_2O_3 , $CaCO_3$, $BaCO_3$ 和 CuO 粉末按所要合成的化合物的化学式配比在研钵中研磨, 混合均匀, 在空气中 925℃ 下烧结 60h, 以 30℃/h 的速率冷却至室温, 而后研细, 压饼, 在 Ar (或 N_2) 气氛中 800—835℃ 下烧结 40h, 保持 Ar (或 N_2) 气氛冷却至室温. 然后加入 5wt% 样品重量的 $KClO_4$, 待研磨均匀后, 再压制成 $\phi 7mm \times (4-5)mm$ 的圆柱, 用 Au 箔包封, 放入外套石墨加热体的叶蜡石套中, 在高压 6GPa, 温度约为 1000℃ 下保持 0.5h, 而后断电冷却至室

温.
X 射线衍射在 M18X-AHF 型 18KW 转靶 X 射线衍射仪上进行,用四引线法测电阻,用 SQUID 磁强计测直流磁化率.

3 实验结果及讨论

众所周知,在 $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中的超导电性,由于 Pr 对 R 的替代,其超导电性随着 Pr 含量 x 的增加而受到抑制,当 x 达到一个临界值 x_c 时,超导电性完全消失.过去的研究表明,当 $x = 0.6$ 时 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 的超导电性被完全猝灭.为了证明在 $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中 Pr 对超导电性的猝灭与在 $(R_{1-x}Pr_x)_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中是相同的,我们以 $(Y_{1-x}Pr_x)_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 为代表,研究了它的超导电性随 Pr 浓度的变化,其结果如图 1 所示.

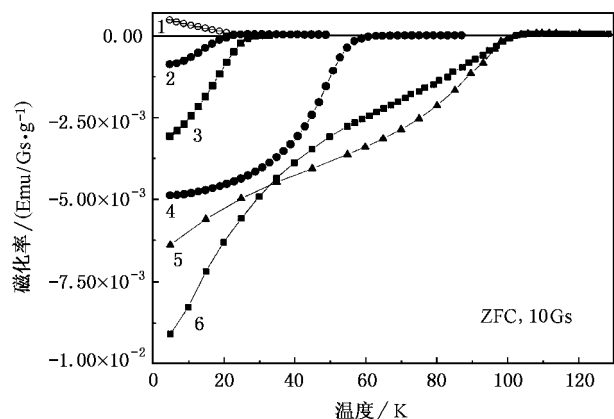


图 1 不同条件下合成的不同组分的 $(Y_{1-x}Pr_x)_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 样品的直流磁化率曲线图 1. $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成(在空气中),925℃,60h; 2. $Y_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成(在空气中),925℃,60h; 3. $(Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成(在空气中),925℃,60h; 4. $(Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成,925℃,60h(在空气中); 高压合成 6GPa 1000℃,0.5h, + 5wt% $KClO_4$; 5. $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成,925℃,60h(在空气中); 835℃,50h 在 Ar (或 N_2); 高压合成,6GPa 1000℃,0.5h, + 5wt% $KClO_4$; 6. $(Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常压合成,925℃,60h(在空气中); 835℃,50h 在 Ar (或 N_2); 高压合成,6GPa 1000℃,0.5h, + 5wt% $KClO_4$

从图 1 可知,在常压下空气中制备的 $(Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, T_c 为 25K 左右(3),与在相同条件下制备的 $Y_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 其 T_c 基本上相

同(2),当 $x = 0.6$ 时,即 $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, 它的超导电性完全消失(1),这表明对于常压下合成的样品 Pr 对超导电性的抑制作用在 $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 和在 $(R_{1-x}Pr_x)_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中是相同的,然而在高压增氧处理之后, $(Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (6) 和 $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (5) 样品的 T_c 均提高到大于 100K,而 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系的样品却不能.

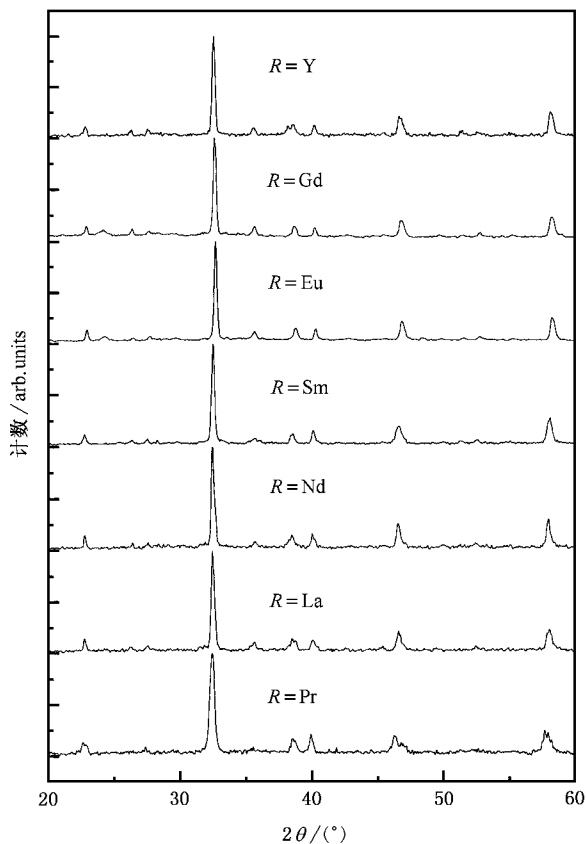


图 2 高压合成 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) 的 X 射线衍射图

图 2 给出高压合成 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) 化合物的 X 射线衍射图.由图可知,先在还原气氛下烧结,再经高压下增氧处理得到的 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系列化合物具有相同的结构,对 $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ X 射线衍射图进行指标化,可知它具有四方相结构, $a = 0.3891 \text{ nm}$, $c = 1.1706 \text{ nm}$.其他化合物也具有相同的结构.

图 3 和图 4 分别给出 $(Y_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 典型样品的电阻曲线和 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}$

Ba₂Cu₃O_{7-δ} 样品的磁化率变化曲线. 从图 3 中可以看到, 直到 65K 电阻才达到零. 但是, 从图中还是可以清晰地观察到电阻在 100K 的确存在比较陡的下降. 同样, 从图 4 也可以看到除了 R = La 和 Sm 样品的磁化率曲线在 70K 附近有一个明显台阶外, 所有这些磁化率曲线的共同点是在 100K 附近出现抗磁性. 这表明先经还原气氛下烧结, 再经高温高压下增氧处理得到的样品都具有较高的超导转变温度(100K 附近). 它远高于不掺 Ca 的 R-123 化合物的超导转变温度(一般在 92K), 不存在 Pr 的反常行为. 图 3 和图 4 的结果还表明, 高压增氧处理后的样品是不均匀的, 表现在这些样品具有较宽的电阻和磁化率超导转变宽度, 甚至可以观测到两个超导转变(如, R = La, Sm 的样品), 我们认为这主要是由于氧的不均匀分布所引起的.

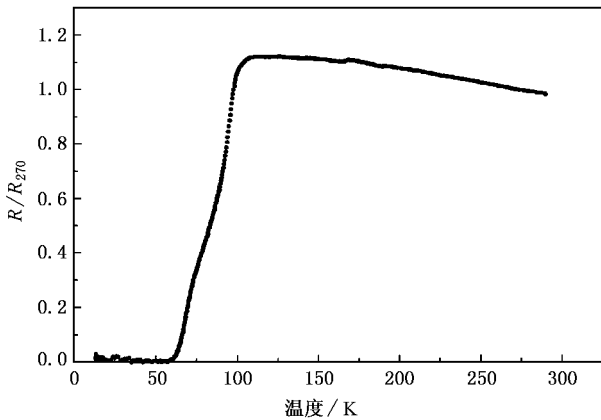


图 3 高压合成 (Y_{0.5}Pr_{0.5})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 的电阻曲线图

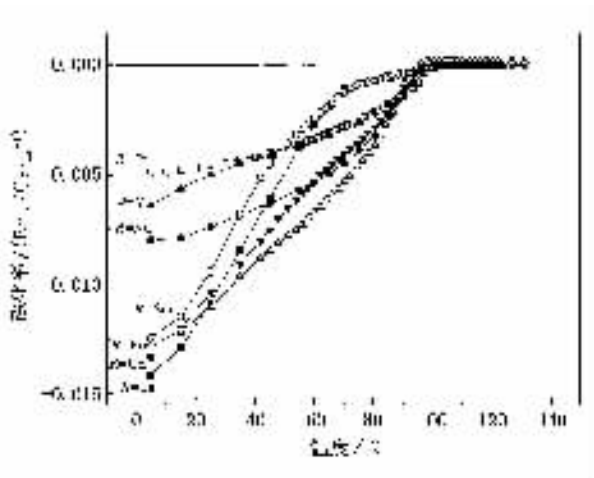


图 4 高压合成 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) 的直流磁化率曲线图

R³⁺ 离子半径的关系. 前面我们曾指出, 当用 Pr 部分替代 123 相化合物中的 Y 或其他稀土离子时, 虽然 Pr 的替代都造成 123 相化合物超导电性的猝灭, 但是 R 位的离子半径越大, 猝灭超导所需 Pr 含量越少, 这也意味着在 R_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系中, 如果用相同量的 Pr 替代, R 位离子半径越大, 其 T_c 也就越低. 图 5 的结果表明, 对于高压合成的 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 样品, R³⁺ 的离子半径对其 T_c 并无显著的影响, 均可得到 T_c ~ 100K 的超导体. 表明在掺入 Ca 后的 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 体系中不存在稀土离子尺寸效应.

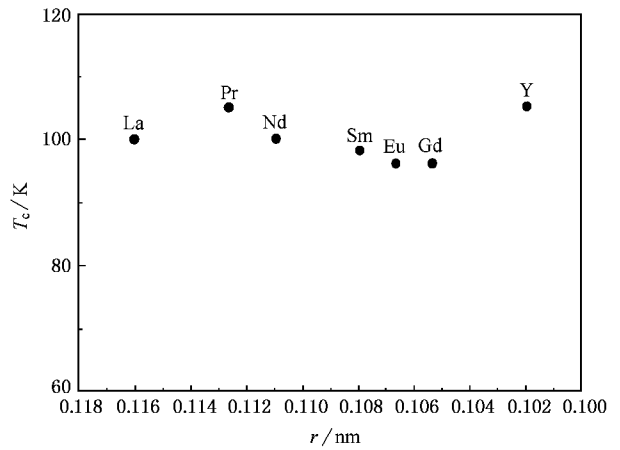


图 5 高压合成 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y) 的 T_c-R³⁺ 离子半径关系图

为什么当没有掺 Ca 时 Pr-123 的超导电性与其他 R-123 化合物是不同的, 而在掺 Ca 的 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 体系中, 当 R = Pr 或其他稀土元素时, 其超导电性又是接近相同的呢? 我们认为这可能主要是由于在还原气氛下烧结和高压合成大大提高了 Ca 在 Pr_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 和 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系中的溶解度 (x = 0.5), Ca 对 Pr 的替代, 产生足够的空穴载流子, 从而激活了本是绝缘的 Pr-123 的 CuO₂ 面, 使其产生超导. 另一方面, 由于大量的 Ca 替代了 Pr, 这就大大降低了结构中的 Pr 浓度, 从而改变了结构中原子间的配位关系, 同时也大大弱化了导致 Pr-123 超导电性猝灭的磁拆对效应, 杂化效应等不利于超导的因素.

4 结 论

Ca 进入 Pr-123 化合物的确提高了超导转变

图 5 示出 (R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba₂Cu₃O_{7-δ} 的 T_c 与

温度. 这同我们以前的结果相一致^[14].

从以上结果可以得到这样的结论, Ca 掺入稀土 R-123 相后, 各稀土离子 R 的行为变得一样, 例如不

再具有稀土离子尺寸效应, 特别是对 Pr 而言, 我们看到在 $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中也具有 100K 以上的超导电性, 不存在 Pr 的反常行为.

-
- [1] M. E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara *et al.*, *Physica C*, **153** - 155 (1988), 942.
- [2] A. K. Gangli *et al.*, *Z. Phys.*, **B74**(1989), 215.
- [3] J. K. Liang *et al.*, *Solid State Commun.*, **76**(1990), 903.
- [4] J. K. Liang *et al.*, *Z. Physik B - condensed Matter*, **69**(1987), 137.
- [5] Y. Dalichaouch *et al.*, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 1001.
- [6] A. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2910.
- [7] A. P. Goncalves, I. C. Santos, E. B. Lopes *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7476.
- [8] G. Y. Guo, W. M. Temmerman, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 6372.
- [9] J. L. Peng, P. Lavins *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4517.
- [10] J. B. Torrance, R. M. Metzger, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1515.
- [11] H. A. Blackstead, J. D. Dow *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 6122.
- [12] Z. Zou *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **36**(1997), L18; *Physica*, **C282 - 287**(1997), 479 and **300**(1998), 200.
- [13] J. C. Chen, Y. Xu, M. K. Wu, W. Guan, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 5839.
- [14] 熊玉峰、金 铎、姚玉书、吴 非、贾顺莲、赵忠贤, *物理学报*, **47**(1998), 1713.

HIGH PRESSURE SYNTHESIS OF Ca DOPED (RPr)-123 SUPERCONDUCTORS

XIONG HAN CHE GUANG-CAN YAO YU-SHU NI YONG-MING DONG CHENG JIA SHUN-LIAN

(National Laboratory for Superconductivity and Condensed Matter Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 3 August 2000)

ABSTRACT

The nearly single phase $(R_{0.4}Pr_{0.6})_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$) were prepared under high temperature and high pressure using the cubic anvil apparatus. The measured result shows that we can get superconductivity in all these Ca doping compounds with T_c above 100K.

Keywords : superconductor, Pr-123 compound, high pressure synthesis, rare earth

PACC : 7470V, 6250