

Cd 对 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系超导电性的 淬灭作用*

张小俊 王劲松 许祝安 焦正宽 张其瑞

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

(1994年5月27日收到)

研究了 Cd 替代 Ca 对 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系超导电性的影响. 电阻率测量结果表明, T_c 随 Cd 含量 x 的增加单调下降, 同时正常态电阻率随 x 增加而上升. 在 $x = 0 - 1$ 范围内, 体系经历超导-类半导体-绝缘体转变. Hall 测量结果表明, CuO_2 面内迁移空穴浓度 p_{ab} 随 Cd 含量增加而单调下降, 这与 T_c 的变化相对应. 样品的热重测量结果表明, 氧含量对 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系的正常态和超导态性质产生很大影响. Cd 替代 Ca 导致 Cu—O 链上的氧空缺. 随着 Cd 含量的增加, 氧含量单调下降. Cd 淬灭 T_c 的原因, 可归结于 Cd 的替代导致了体系中氧含量的减少.

PACC: 7470; 7410

1 引 言

自高温氧化物超导体发现以来, 不同晶位上的阳离子替代一直是研究氧化物超导体结构和超导电性的重要手段之一. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系中, 当同时用 Ca 替代 Y 和 La 替代 Ba 时, 得到一个新的 $T_c \approx 80\text{K}$ 的四方相超导体 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ ^[1,2]. 有关 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系结构和超导电性的研究, 已有不少文献报道^[3-6]. 在这个体系中, Cd 可以部分替代 Ca 而不改变其结构, 但 T_c 随 Cd 含量的增加而单调下降^[5,6]. 在铜氧化物超导体中, CuO_2 面内的载流子浓度是决定 T_c 的内禀因素之一. 在众多的体系中, 已发现存在一最佳的载流子浓度 $p_{ab} \approx 0.2 - 0.25$, 偏离这个最佳值, T_c 都呈下降趋势. 在 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系中, 由于 Ca 和 Cd 具有相同的价态, Cd 替代 Ca 并不造成 CuO_2 面内的空穴填充, 因此, Cd 压制 T_c 的原因, 没有得到很好的理解. Gunasekaran 等^[7]把 T_c 的下降归结于少量未反应的 CdO 杂质的存在, 然而, 进一步的实验表明 T_c 的下降与 CdO 杂质峰的出现没有必然联系, Cd 压制 T_c 的原因可能在于 Cd 和 Ca 化学性质上的差别^[6]. 另一方面, 在 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系中, 由于不存在长程序的 Cu—O 链, 氧含量对体系超导电性影响很大. 当氧含量从 6.88 减小到 6.62 时, 样品从超导体转变为绝缘体^[4]. Cd 替代 Ca 可能伴随着样品氧含量的改变. 因此, 进一步研究

* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

$\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ 体系的正常态和超导态性质,对理解 Cd 淬灭超导电性的原因具有重要的意义。本文以此为出发点,制备了一系列 Cd 替代 Ca 的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ ($x=0-1$) 单相多晶样品,研究了 Cd 含量 x 对 T_c 及 CuO_2 面内迁移空穴浓度的影响,并对样品作了进一步的热重分析。在此基础上讨论了 Cd 淬灭超导电性的原因。

2 实验方法

样品采用固相反应法制备。按一定的阳离子配比称取计算量的高纯($>99.9\%$) CdO , CaCO_3 , La_2O_3 , BaCO_3 和 CuO 粉末,研磨后在 900°C 空气中预烧 20 h,压成圆片后在 $980-1000^\circ\text{C}$ 流氧中烧结 24 h,缓慢降温至 600°C ,并在氧气氛下退火 20 h,炉冷至室温。

采用日本 Rigaku 型 X 射线衍射仪对样品进行粉末衍射实验。在 $x=0-1$ 范围内,样品表现出很好的单相性,没有观察到杂相峰的存在。 $x=1$ 时, XRD 谱高角度区出现小的卫星峰,表明样品出现轻微的四方相到正交相转变^[6]。

样品电阻率采用标准四引线法测量,用 Keithly 181 纳伏表测量样品电压,精度为 $1 \times 10^{-4} \text{ V}$ 。

Hall 测量是在 1.5 T 磁场中,样品电流为 $I_H = 100 \text{ mA}$,温度为 100 K 下进行的。样品厚度为 1 mm 左右,样品长宽比超过 4,以消除形状因子的影响。由 $n_H = 1/R_H \rho$ 计算样品的载流子浓度,用元胞体积 ($0.3872 \text{ nm} \times 3.872 \text{ nm} \times 11.64 \text{ nm}$) 归一化,求得 CuO_2 面内的迁移空穴浓度 $p_{\text{oh}} = n_H V_{\text{cell}}/2$,计算时已作了样品有效密度的修正。

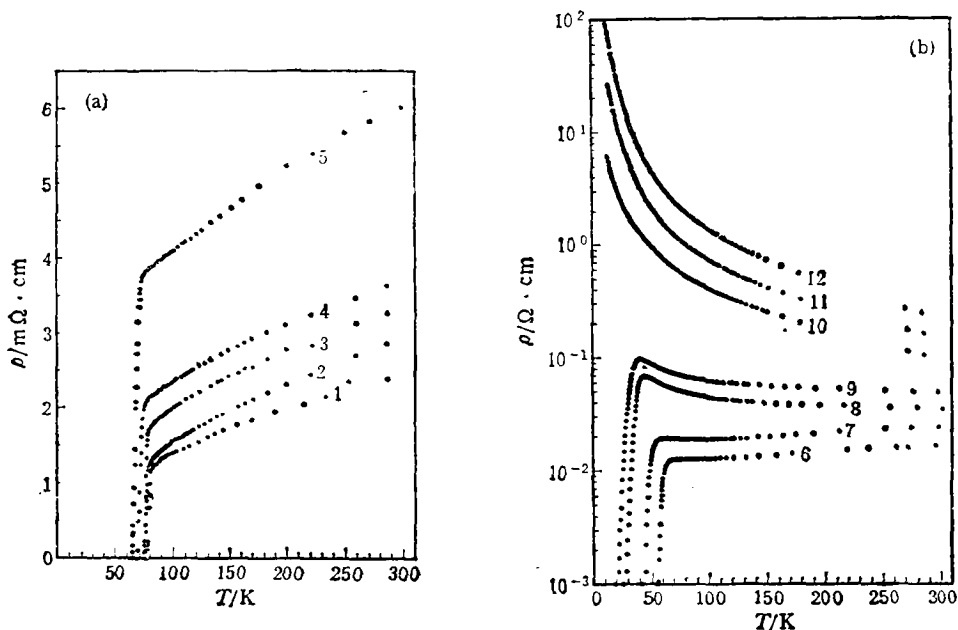
使用北京光学仪器厂生产的 PRT-1 型热重仪对样品进行热重测量,加热速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,空气中进行测量。

3 结果与讨论

图 1 给出 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ 体系样品的电阻率与温度的关系曲线。当 Cd 含量从 0 增加到 1 时,电阻率-温度关系经历金属性-类半导体-绝缘体转变。表 1 列出不同替代量时样品的超导转变温度 $T_{\text{c,mid}}(\rho = 0.5\rho_n)$, $T_{\text{c},90}(\rho = 0.9\rho_n)$, $T_{\text{c},10}(\rho = 0.10\rho_n)$ 及 100 K 时的正常态电阻率 $\rho(100 \text{ K})$ 值。 $x=0$ 时, $\rho(100 \text{ K})$ 约为 $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,这与典型的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体系单相多晶样品的正常态电阻率相一致^[7]。随着 x 的增加, $\rho(100 \text{ K})$ 呈上升趋势,在 $x=0.7-0.8$ 时,迅速上升,这与 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体系的情形相类似^[8],表明样品从金属向绝缘体转变。

图 2 给出 $T_{\text{c,mid}}$ 与 Cd 替代量 x 的关系曲线。随着 x 的增加, $T_{\text{c,mid}}$ 单调下降,在 $x=0.7-0.8$ 时,超导电性完全消失。与文献[5,6]结果相比,我们制备的样品在相同替代量时 T_c 值较高。分析造成这种差别的原因,在于样品制备工艺的不同。文献报道中样品没有经过氧气退火处理,而我们的样品都在 600°C 下氧气氛中退火处理 20 h,这导致样品氧含量上升,从而影响 T_c 。为进一步证明这一点,对典型的 $x=0.4$ 的样品进行不同的工艺处理。图 3 给出三个不同工艺处理样品的电阻率与温度的关系曲线。1 号样品

没有经过氧气退火处理, 2 号和 3 号样品分别在 600°C 氧气氛下退火处理 6 和 20 h。由图 3 可见, 样品 T_c 随退火时间延长而升高, 同时其正常态电阻率下降。退火处理 20h 以后, 样品 T_c 及电阻率与温度关系保持不变, 表明样品在退火 20 h 后吸氧已达饱和。因此, 我们制备的样品都经过 600°C 氧气氛下的退火处理, 以保证样品充分吸氧。



(a) 曲线 1—5 分别表示 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$

(b) 曲线 6—12 分别表示 $x = 0.5, 0.6, 0.7, 0.75, 0.8, 0.9, 1.0$

图 1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系电阻率 ρ 与温度 T 的关系曲线

表 1 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系中样品的 $T_{c,\text{mid}}$, $T_{c,90}$, $T_{c,10}$ 及 100 K 时的电阻率 $\rho(100\text{ K})$ 与替代量 x 的关系

Cd 含量 x	$T_{c,90}/\text{K}$	$T_{c,\text{mid}}/\text{K}$	$T_{c,10}/\text{K}$	$\rho(100\text{ K})/\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$
0.00	79.1	78.3	76.9	1.4
0.10	77.8	76.7	75.9	1.56
0.20	76.9	76.1	75.0	2.00
0.30	72.6	70.5	69.0	2.35
0.40	70.0	66.9	64.9	4.09
0.50	61.5	58.4	55.9	12.72
0.60	51.3	47.8	44.8	18.80
0.70	39.8	36.0	31.5	44.40
0.75	35.8	31.3	25.8	62.30
0.80	/	/	/	406.0
0.90	/	/	/	737.0
1.00	/	/	/	1373.1

通过 Hall 系数测量, 图 4 给出样品在 100 K 时 CuO_2 面内迁移空穴浓度 p_{ah} 与

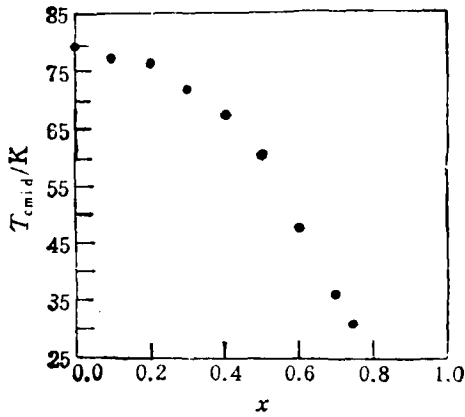


图2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ 体系中 T_{cmid} 与 x 关系

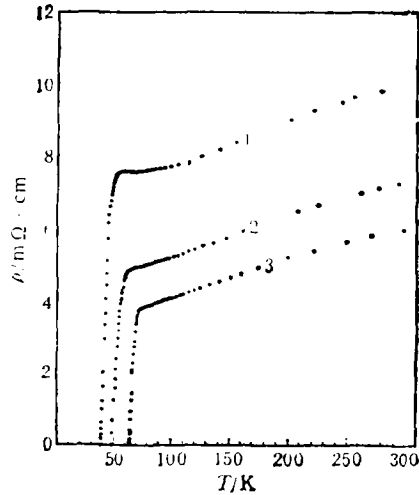


图3 不同工艺处理下 $x = 0.4$ 样品的电阻率温度关系。
1 号为没有经过氧气退火处理；2 号为 600 °C 氧气氛围下处理 6 h；3 号为 600 °C 氧气氛围下处理 20 h

Cd 含量 x 的关系曲线。明显地, Cd 的替代导致了 CuO_2 面内迁移空穴浓度的下降, 其行为与 T_c 的变化相对应。图 5 给出 T_{cmid} 与 p_{th} 的关系曲线, T_{cmid} 值在 $p_{\text{th}} = 0.2 - 0.25$ 时最高, 随着 p_{th} 的下降, T_{cmid} 单调下降。因此, Cd 替代 Ca 压制 T_c 的原因, 在于 Cd 的替代导致了体系中 CuO_2 面内迁移空穴浓度的下降。

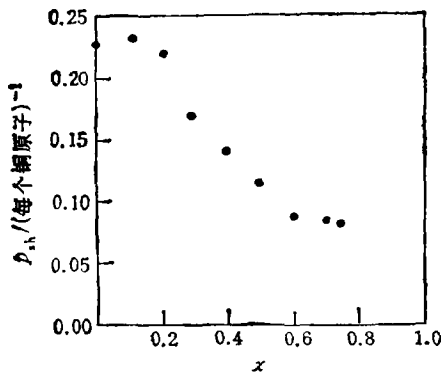


图4 CuO_2 面内迁移空穴浓度 p_{th} 与 Cd 含量 x 的关系

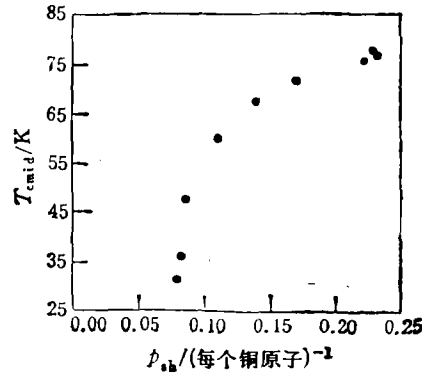


图5 T_{cmid} 与 p_{th} 的关系

热重测量结果表明, 所有样品的热重曲线都呈现相似的行为。图 6 给出典型的 $x = 0$ 的样品的热重曲线。样品以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 1000°C , 在 1000°C 下保温 1 h, 以使样品达到平衡。然后以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率降温至 800°C 。随着温度升高, 样品在 300°C 开始失氧, 在 $900 - 970^\circ\text{C}$ 之间出现一个快速的失氧过程。温度进一步升高, 样品重量保持不变。当样品从 1000°C 开始降温时, 在 $970 - 900^\circ\text{C}$ 之间出现完全可逆的吸氧过程。这

个可逆的过程可能对应于伴随氧含量变化的结构相变。对于不同 Cd 含量的样品, 在 900—970℃ 之间单个晶胞氧原子数目的改变量几乎不变, 都在 0.3 左右(见表 2)。

表 2 给出 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系的热重分析结果。在 900℃ 以下, 单个晶胞氧原子数目的改变量随 Cd 含量的增加而单调下降。当 x 从 0 增加到 1 时, 1000℃ 以下样品总失氧量从 0.76 下降到 0.41。这表明, Cd 替代 Ca 导致了样品中氧含量下降。在 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系中, 当氧含量从 6.88 减少到 6.62 时, 样品经历超导体-类半导体-绝缘体转变^[4]。在 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系中, 当 Cd 含量从 0 增加到 1 时, 发生完全类似的行为。因此, 我们认为, Cd 压制 T_c 的原因在于 Cd 替代 Ca 导致了体系中样品氧含量的下降。

$\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系的结构与 YBaCu_3O_x 相似, 其中 Y 位为 Ca, La 占据 Ba 位为 Ca, La, Ba 占据。当 Cd 替代 Ca 时, Cd 部分占据 Ba 位。虽然 Cd, Ba, Ca 的形式价态都为 +2, 但 Cd—O 键的化学性质与 Ca—O 和 Ba—O 键存在很大差别。在金属氧化物中, 金属原子的电负性决定了金属-氧之间化学键的性质, 并进而对金属氧化物的物理性质产生很大影响。Ba, Ca, Cd 的泡令电负性分别为 0.82, 0.93 和 1.53^[4], Cd 的电负性明显与 Ca, Ba 不同。这表明, Cd 的供电子能力比 Ca, Ba 弱。因此, Cd 结合氧的能力相对较弱。在 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系中, 当 Cd 替代 Ca 时, 导致了 Cu—O 链上的氧空缺, 从而使样品氧含量随 Cd 含量增加而单调下降, 电荷平衡的结果, CuO_2 面内的

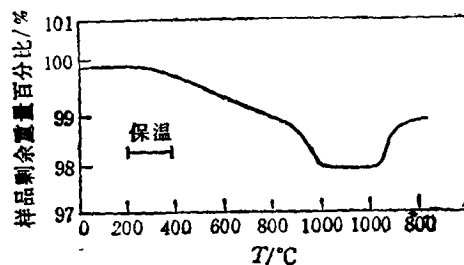


图 6 典型的 $x=0$ 样品的热重曲线。样品从室温以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 1000℃, 在 1000℃ 保温 1h, 然后以 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温至 800℃

表 2 不同 Cd 含量样品的失氧量

Cd 含量 x	单个晶胞在 900℃ 以下失氧量	单个晶胞在 900—970℃ 之间的失氧量	单个晶胞在 1000℃ 以下的总失氧量
0.00	0.45	0.31	0.76
0.10	0.39	0.29	0.58
0.20	0.35	0.29	0.64
0.30	0.31	0.30	0.61
0.40	0.28	0.30	0.58
0.50	0.26	0.32	0.58
0.60	0.20	0.28	0.48
0.70	0.16	0.31	0.47
0.75	0.14	0.29	0.43
0.80	0.13	0.30	0.43
0.90	0.12	0.32	0.43
1.00	0.10	0.31	0.41

迁移空穴浓度随之下降, 从而使 T_c 下降。因此, Cd 对 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_x$ 体系超导电性的淬灭作用, 可以归结于 Cd 和 Ca 化学性质上的差别。这种差别导致 Cu—O 链上的氧

随 Cd 含量增加而减少。

在 $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系中, Cd 替代 Ca 使晶格常数 c 上升^[5,6]。由于 Cd 的离子半径比 Ca 小 7%, 这个结果没有得到合理的解释。考虑到样品中的氧含量随 Cd 含量增加而下降, 可以对此作出合理的解释。在 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_y$ ^[4] 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体系^[10]中, 晶格常数 c 随 Cu—O 链上氧的减少而上升, 因此, $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_y$ 体系中晶格常数 c 随 Cd 含量增加而上升, 同样可归结于 Cd 的替代导致 Cu—O 链上氧原子数目的减少。

- [1] A. H. Carim, A. F. de Jong and D. M. de Leeuw, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7009.
- [2] T. Tokura, T. P. Torrence, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7156.
- [3] D. M. de Leeuw, C. H. A. Mutsaers, H. A. M. Van Hal, H. Verweij, A. H. Carim and H. C. A. Smoorenberg, *Physica*, **C156**(1988), 126.
- [4] T. Yagi, M. Domon, Y. Okajima and K. Yamaya, *Physica*, **C173** (1991), 453.
- [5] R. Gunasekaran, I. Gopalakrishnan, J. Yakhmi, R. Iyer, C. Tomy and S. Malik, *Physica*, **C172** (1990), 325.
- [6] S. Engelsberg, *Physica*, **C216**(1993), 124.
- [7] J. Neumeier and M. P. Maple, *Physica*, **C191**(1992), 158.
- [8] J. L. Peng *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 4517.
- [9] J. H. Binks and J. A. Duffy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1181**(1985), 473.
- [10] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 1863.

SUPPRESSION OF SUPERCONDUCTIVITY IN $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ SYSTEM BY Cd DOPING

ZHANG XIAO-JUN WANG JIN-SONG XU ZHU-AN JIAO ZHENG-KUAN

ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 27 May 1994)

ABSTRACT

Superconducting behavior of the superconductor $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ has been studied by substitution of Cd for Ca. Electrical resistivity measurements show superconducting critical temperature (T_c) decreases monotonously with increasing concentration of the substituent Cd ions, meanwhile normal state resistivity increases. Metal-semiconductor like-insulator transitions are displayed on the resistivity versus temperature curves in the substitution ranger $x = 0-1$. The Hall effect measurements show that the concentration of mobile holes in CuO_2 plane p_{sh} decreases with increasing Cd content x . There exists correlation between T_c and p_{sh} . Thermogravimetry studies of samples show that the oxygen content influences greatly on the normal and superconducting properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x\text{LaBaCu}_3\text{O}_7$ system. The substitution of Cd for Ca leads to the deficiencies of oxygen in Cu-O chain. As substituent Cd concentration x increases, the oxygen content decreases monotonously. It is concluded that the reason why Cd leads to the suppression of T_c is the reduction of oxygen content caused by substitution of Cd for Ca.

PACC: 7470; 7410