

新块材超导体 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) 的高压合成与超导电性

熊玉峰 金 铎

(中国科学院低温技术实验中心, 北京 100080)

姚玉书 吴 非 贾顺莲 赵忠贤

(中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

(1997 年 12 月 25 日收到)

采用高温高压合成方法, 合成出了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) 系列块材超导体, 在缺氧的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 四方 123 结构样品中得到了 T_c 为 98 K. 实验结果表明 Pr 在 123 结构中的价态为大于 $3+$ 的混合价态, 因而空穴填充和杂化导致的载流子局域化是 Pr 抑制 123 相超导电性的关键因素.

PACC: 7470; 7410

1 引 言

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (PBCO) 的非超导电性和 Pr 对 123 铜氧化合物超导电性的抑制是高温超导研究领域中的最热门课题之一^[1-3]. 由于 PBCO 在结构上与 YBCO 完全一致, 因此分析比较它们在电子结构和空穴载流子分布状态上的差异, 将可能为了解高温超导电性提供重要线索. 为解释 Pr 对 123 化合物超导电性的抑制, 人们提出了许多假设, 概括起来有空穴填充 (hole-filling)^[4,5]、磁拆对 (Pair-breaking)^[6,7] 和杂化 (hybridization)^[8,9] 等机制. 尽管已有的机制能对某些实验作出解释, 但尚无一种机制能涵盖所有的实验结果, 而且各研究小组的实验结果之间存在许多相互冲突和矛盾之处, 有说服力的工作仍然告阙.

Neumeier 等^[10]在 $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Ca}_y)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系统中发现, Pr 对 T_c 的抑制可被 Ca 替代产生的额外空穴所补偿, 由此得出空穴填充对 Pr -123 的超导电性的淬灭起主要作用. Norton 等^[11,12]在脉冲激光喷镀法生成的 $(\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜上发现了 T_c 为 47 K 的超导电性, 这给空穴填充机制更有力的支持, 因为它能排除由相分离产生的富 Y 区的可能性. 但是到目前为止, 尚未见到该体系块材样品超导电性的报道. Ca 含量小于 0.3 的样品均为半导体, 而大于 0.3 后则不能得到单相^[13]. 最近 Blackstead 等^[14]提出薄膜掺 Ca 样品的超导电性并不源于 Ca 的替代, 而是由于低的基片温度和样品生成环境减少了 Ba 位上磁性 Pr 离子的占据. 他们认为 Ba 位上磁性 Pr^{3+} 产生的拆对散射才是 Pr 抑制 T_c 的关键. 因此, 如能合成出 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 块材超导材料, 将有益于了解其超导电性本质和 Pr 对超导电性的抑制机理.

本文采用高温高压合成方法, 合成出了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) 块材材料, 并在高氧压和还原条件下合成的样品中都观察到了超导电性. 本文还对 Pr 的价态问题进行了讨论.

2 实验方法

供高压合成的初始化合物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 按与制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 样品相同的固态反应法烧结而成. 样品的高压合成用 10^6 kg 的 belt 型压机进行的, 具体的合成工艺为连续升压至 5 GPa , 然后在 1000°C 下保温 0.5 h , 卸去压力, 并淬冷到室温. 按合成时氧环境的情况, 将高压合成样品分成两大类. 其一为高氧压合成样品, 称高压氧化样品, 合成方法是在高压处理之前将 5% 的 KClO_4 作为氧化剂加入到初始化合物中, 研磨压片后用金箔包裹严实, 以便让高温下 KClO_4 分解出的氧能充分进入样品中, 最后再上压机合成. 另一类样品则利用了高压合成装置提供的强还原气氛 (低氧压条件), 将初始化合物研磨压片用金箔包裹后直接合成, 这类样品被称为高压还原样品.

样品的物相分析是在 18 kW 转靶 X 射线衍射仪 (MXP18A) 上进行的, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$. 电阻测量采用标准四引线接法, 数据由 IEEE-488 总线控制的计算机采集. 样品的直流磁化强度使用 SQUID (quantum design, MPMS) 磁强计测量.

3 实验结果与讨论

对两种不同条件下高压合成的样品, 当 Ca 含量小于 0.6 时均可获得近 123 单相结构, 这表明高压合成方法使超过常压固溶度极限的大量 Ca 进入到了块材样品中. 高压合成的样品与 123 系列材料的成相规律一样, 在高氧压气氛下合成得到的是氧含量较高 (约为 7) 的正交 123 相结构, 而在缺氧条件下合成出的是缺氧四方 123 相结构. 图 1 给出的是三种不同合成条件下得到的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的 X 射线衍射谱, 常压合成的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 初始化合物受常压固溶度极限的限制, 是四方 123 相与大量 BaCuO_2 以及其它未知杂相的混合相. 高压氧化的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品为近正交 123 相单相结构, 含 5% 左右的 BaCuO_2 和 BaO_2 杂相 (图 1 中分别用 $\blacklozenge$ 和 $*$ 号示出), 但未找到 KClO_4 分解后的产物. 而高压还原 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品则为很纯净的四方 123 单相, 除极少量的 BaCuO_2 外没有发现其它杂相, 高压还原样品有比高压氧化样品高的物相纯度. 表 1 是高压合成的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 两类样品的晶格常量, 从表 1 中可见与同成分

表 1 高压合成两种 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的晶格常量

样 品	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
高压氧化样品	0.3876	0.3905	1.1610	0.17573
高压还原样品	0.3884		1.1646	0.17569

的高压氧化样品相比, 高压还原样品有着略大的 c 晶格常量, 这也是所有高压合成样品的

一般规律. 此结果与纯 PBCO 在氧含量减少到 0.6 发生正交结构到四方结构转变时 c 晶格常量突增的结果相符合.

初始化合物样品都是半导体. 而在两种高压合成的样品系列中均发现了超导电转变. 图 2(a) 是高压氧化 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列样品的电阻率-温度曲线, $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品全温区呈半导体电阻特征 (x 小于 0.4 的样品也有相同特性, 没有示于图 2(a) 中), 而 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的电阻率虽然在降温时先呈现半导

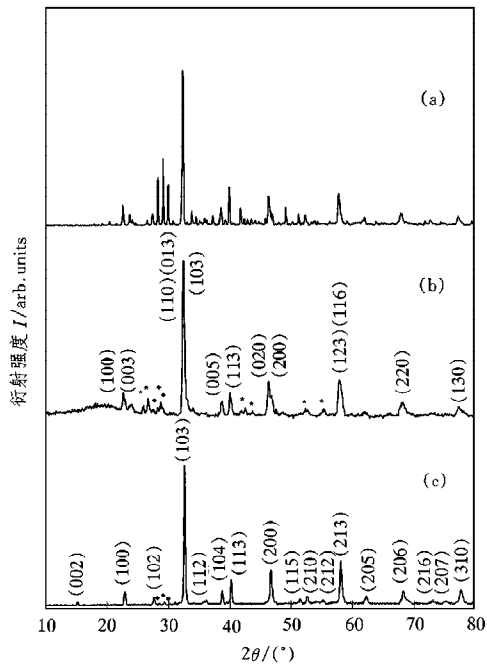


图 1 三种 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的 X 射线衍射谱 (a) 常压合成样品; (b) 高压氧合成样品; (c) 高压还原处理样品

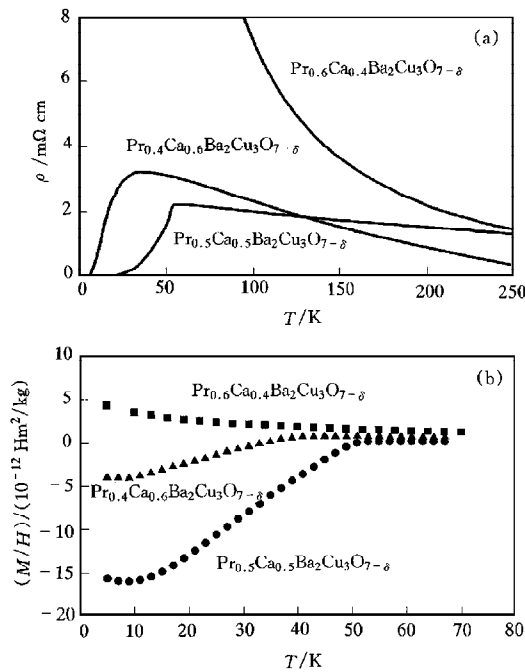


图 2 高压氧化 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.4, 0.5, 0.6$) 系列样品的电阻率 ρ -温度曲线 (a) 和磁化率 (M/H)-温度曲线 (b)

体行为, 然而在低温则快速降低至零, 显示出 $T_{c(\text{onset})}$ 温度分别为 52 和 33 K 的超导电性. 样品的超导转变也为用超导量子干涉器 (SQUID) 测量的直流磁化率结果所确证 (图 2 (b)), 磁化率开始明显降低并转为负值的温度与从电阻-温度曲线上获得的 T_c 值符合极好, 证明样品确实发生了体超导电转变. $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品在 10 K 时的超导相含量估计为 12%. 据我们所知, 这是首次在 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列块材样品中发现超导电性, 并同时得到了电测量和磁测量超导讯号. 高压增氧系列样品的最高超导转变温度出现在 $x = 0.5$ 的样品中, 这个结果与薄膜材料的相同, 但我们的块材样品有比薄膜材料高出 5 K 左右的 T_c .

在高压还原的 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列样品中得到了更令人兴奋的结果. 从图 3(a) 中的电阻率-温度曲线上看, 还原处理的四方结构样品在 Ca 含量 $x \geq 0.4$ 就表现出超导电性. $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Pr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的临界转变温度分别为 39, 98 和 75 K. 超导电性也为磁化率测量所证实 (见图 3(b)), 无可争辩地表明这也

是大块样品超导转变的结果. 高压还原 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品 98 K 的 T_c 是 123 超导家族中临界转变温度的最高值.

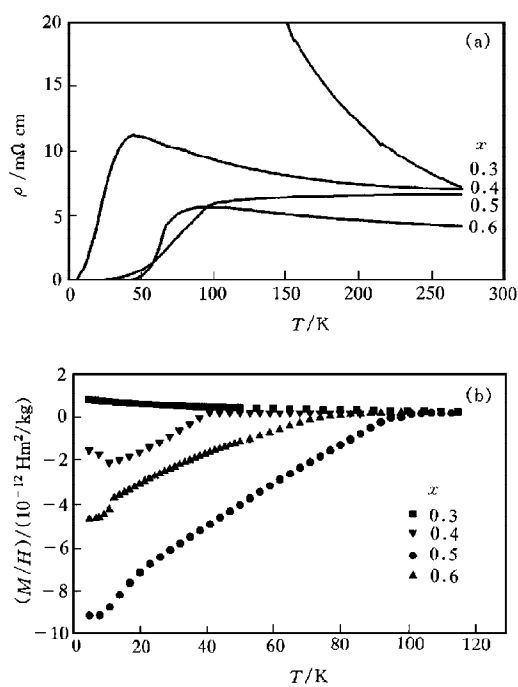


图3 高压还原四方结构 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) 样品的电阻率 ρ -温度曲线(a)和磁化率 (M/H) -温度曲线(b)

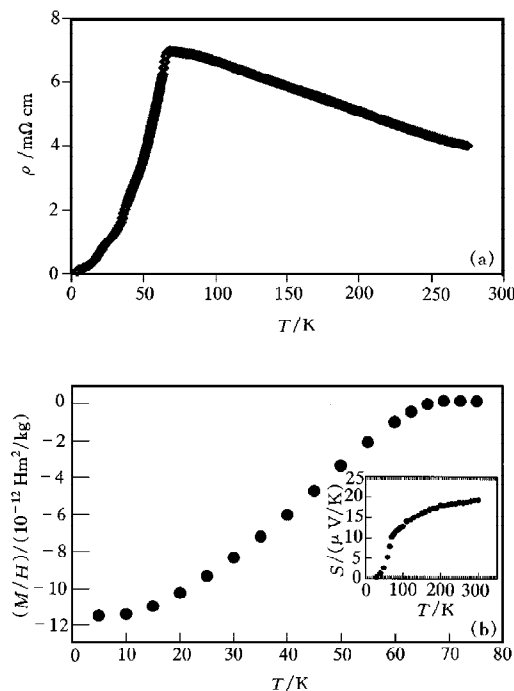


图4 氧化初始化合物后高压合成所得四方结构 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的电阻率 ρ (a)、磁化率(b)和热电势((b)插图)温度的关系曲线

众所周知, 123 结构氧的逸出与掺入仅发生在 Cu—O 链上, 而 CuO_2 面上的氧则不受影响, 因而高压还原样品与高压氧化样品的主要差别是 Cu—O 链上氧含量的多寡. 为了研究氧含量对超导电性的影响, 我们将一组 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品的初始化合物先在通 O_2 的管式炉中用 600°C 氧化 20 h, 然后再按高压还原样品的合成工艺进行高压处理, X 射线检测表明样品仍然为四方 123 结构. 其品格常量为 $a = 0.3881 \text{ nm}$, $c = 1.1638 \text{ nm}$. c 轴品格常量值比氧化样品的大, 比还原样品略小, 从合成条件和结构特点可推测该样品只有比还原样品略高的氧含量, 但氧含量的微小变化对超导电性影响很大. 图 4(a) 是该样品的电阻率-温度曲线, 测量得到的 T_c 值 70 K 与由磁化率测量(图 4(b))得到的 68 K 符合很好. 热电势(图 4(b)中插图)在 70 K 左右的急剧下降进一步证实了样品体超导本质. 氧化 Cu—O 链的结果使临界温度从高压还原样品的 98 K 衰减到现在的 68 K, 但仍比高压氧化样品的 52 K 高. 比较超导的 Ca 含量为 0.5 样品的 Meissner 讯号的大小发现, T_c 居中的 68 K 样品的超导相含量(大约 6%)比高压还原样品(大约 4.5%)高, 但比高压氧化样品(大约 12%)低, 从此可得出一个规律, 即氧含量高的样品 T_c 值低, 但超导相含量则相对较高.

由于 Ca^{2+} 的价态比稀土离子的价态低, 因此 Ca 对稀土离子的替代将会在 123 化合

物中产生出额外的空穴.常压下的这种替代实验已有许多的报道^[15,16],如常压下 Ca 可替代 20% 的 Y 并保持 123 结构不变,但替代的结果都是使 T_c 因过掺杂而降低.高压合成下大量 Ca 对 Pr 替代使 PBCO 块材样品超导电性恢复的事实清楚表明空穴浓度缺乏是 PBCO 不出现超导电性的关键,即 Pr 可能有着大于 $3+$ 的价态.从这点出发可以很容易地理解常压下 Ca 替代不能诱发超导电性的原因:由于 Ca 在块材中溶解度的限制(x 小于 0.3),因而 Ca 替代所形成的额外空穴尚不足以补偿 Pr 引起的 CuO_2 面空穴缺乏.而高压合成则有效地提高了 Ca 在 123 相中的溶解度,增加了 CuO_2 面上的空穴浓度,使超导电性得以恢复.

在四方结构的高压还原 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列样品中发现的 123 超导结构最高 T_c 值 98 K 是值得认真研讨的问题.众所周知 Cu—O 链是 123 材料的载流子库,在 YBCO 中当氧从样品中逸出时,Cu—O 链上 O(1)位置的占有率将逐步减少,超导电性将逐步消失.为解释缺氧四方样品中的超导电性我们将借用 Takenaka 等^[17]从单畴 PBCO 的光反射率结果得出的结论,他们认为 Pr 的价态为 Pr^{3+} 和 Pr^{4+} 的混合价态,且 Pr 的价态随氧含量在变化,Pr 在未掺杂的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 样品中的价态为 $3+$,氧含量增加时价态增加.基于这个模型四方结构样品的超导电性可用这样的图像来描绘:缺氧的合成环境,使样品氧含量减少,同时使部分 Pr 的价态由 $4+$ 转变成了 $3+$,因此,由于 Pr 的价态的变化,一部分被填充的空穴被释放出来,在保持与正交结构样品相同的 Ca 含量时,抵销了由缺氧导致的载流子浓度降低,仍维持超导所需的载流子浓度.此图像也可说明四方结构样品高物相纯度的原因,由于八配位的 Pr^{4+} 离子的半径为 0.096 nm,因此八配位 Ca^{2+} 离子(半径为 0.112 nm)与八配位的 Pr^{3+} 离子(半径为 0.1126 nm)更加匹配,这样 Ca 更容易进入到 Pr^{3+} 价态比率占优的四方 123 相中.

但仅靠维持 CuO_2 面合适的载流子浓度并不足以使被 Pr 抑制的 T_c 完全恢复,如高压增氧的正交结构样品的最高 T_c 只有 52 K,因此除空穴填充机制外还有其它物理因素对超导电性的淬灭起作用.比较高压氧化和高压还原样品在结构上的差异,我们认为缺氧四方结构样品 T_c 的提高可能得益于其相对正交结构样品的 c 轴晶格参数的膨胀,这种膨胀增大了 Pr 与两侧 CuO_2 面的距离,从而弱化了 Pr 的 4f 态与 O 2p 轨道之间的杂化耦合,减轻了由杂化导致的对可迁移空穴的局域,引起了临界转变温度的大幅提高.

我们的结果将排除磁拆对散射机制,不论是 Abrikosov-Gorkov 交换散射还是 Blackstead 等提出的 Ba 位磁性 Pr 离子散射机制在 Pr 对超导电性的抑制过程中都不起主要作用,因为前者不能解释 Ca 替代对 Pr-123 相超导电性恢复所起的作用;而后者认为氧环境下生成的样品,将产生大量的 Ba 位 Pr 离子而不会出现超导电性.然而我们在高氧压下合成的样品仍然有高达 52 K 的 T_c .我们的结果有说服力地表明,空穴填充和随后的杂化导致的载流子局域化是 Pr 抑制 123 相超导电性的关键因素.

另外,高压合成出的四方结构样品仍维持超导电性的事实表明:一维 Cu—O 链在 123 结构的超导电性方面并不起着十分必要的作用,通过对内载流子层-稀土层进行掺杂,仍可使 123 结构 CuO_2 面达到足够的载流子浓度而表现出超导电性.同时四方结构的 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 有着比一般 123 化合物高的 T_c 似乎暗示,通过 c 轴的膨胀,降低稀土离子与 CuO_2 面的耦合后将会有助于提高 123 体系的临界温度.

样品的超导电性与合成条件敏感的原因,可能与合成条件对样品氧含量的影响有关.从实验结果上看,氧含量的变化会引起 T_c 值很明显的变化,这也是引起 Norton 等^[11,12]在不同的文献中给出不同 T_c 值的原因.我们实验中得到的氧含量越少的样品 T_c 越高而 Messisner 讯号越小的结果似乎支持 Cu—O 链和 CuO₂ 面上的电子各自单独配对超导的观点^[18,19].虽然不完整的 Cu—O 链会使 c 轴膨胀提高 T_c ,但由于 Cu—O 链对超导电性贡献的减少,将使低温下样品的超导相体积下降.

4 结 论

采用高温高压合成方法,我们成功地获得了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) 系列单相块材材料,在高压氧化条件下得到的正交结构系列和高压还原条件下得到缺氧四方结构系列样品中都发现了超导电性,最高 T_c 分别为 52 和 98 K,我们的结果明确表明,Pr 在 123 结构中为大于 3+ 的混合价态,因而空穴填充和随后的杂化导致的载流子局域化是 Pr 抑制 123 相超导电性的关键因素.

- [1] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 1917.
- [2] L. Soderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Jorgensen, C. U. Segre and I. K. Schuller, *Nature (London)*, **328**(1987), 604.
- [3] B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan and J. Ashkenazi, *Phys. Rev.* **B43**(1991), 2821.
- [4] G. Cao *et al.*, *Physica*, **B186-188**(1993), 1004.
- [5] A. P. Reyes *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 2688.
- [6] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn and L. Bernardez, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4517.
- [7] S. K. Malik *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 7042.
- [8] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier and J. W. Allen, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 4823.
- [9] R. Fehrenbacher and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3471.
- [10] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.
- [11] D. P. Norton, D. H. Lowndes *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 1537.
- [12] D. P. Norton, D. H. Lowndes *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 4182.
- [13] H. D. Yang, M. W. Lin *et al.*, *Physica*, **C203**(1992), 320.
- [14] H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. B. Chrisey *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 6122.
- [15] V. P. S. Awana and A. V. Narlikar, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 6353.
- [16] R. G. Kulkarni *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 6299.
- [17] K. Takenaka, Y. Imanaka, K. Tamasaku, T. Ito and S. Uchida, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 5833.
- [18] R. Gagnon *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(1997), 1976.
- [19] T. Xiang and J. M. Wheatley, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 134.

HIGH-PRESSURE SYNTHESIS AND SUPERCONDUCTIVITY OF NEW BULK $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTORS

XIONG YU-FENG JIN DUO

(*Cryogenic Laboratory, Academia Sinica, Beijing 100080*)

YAO YU-SHU WU FEI JIA SHUN-LIAN ZHAO ZHONG-XIAN

(*State Key Laboratory of Superconductivity, Center for Condensed Matter Physics and
Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 25 December 1997)

ABSTRACT

The new bulk superconductors of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$) have been synthesized under high pressure for the first time to our knowledge. The highest T_c of 98K was observed for Oxygen-deficient tetragonal $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample. Our results demonstrate the valence state of Pr in 123 structure is a mixed state greater than $3+$, hole filling and hybridization are the primary cause of the suppression of superconductivity by Pr in 123 structure.

PACC: 7410; 7430