

浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程

贾艳丽 杨桦 袁洁 于和善 冯中沛 夏海亮 石玉君 何格 胡卫 龙有文 朱北沂 金魁

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

Jia Yan-Li Yang Hua Yuan Jie Yu He-Shan Feng Zhong-Pei Xia Hai-Liang Shi Yu-Jun He Ge Hu Wei Long You-Wen Zhu Bei-Yi Jin Kui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 217402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶粒细化对  $MgB_2$  超导临界电流密度的作用

Grain refinement influence on the critical current density of the  $MgB_2$  superconductor sample

物理学报.2014, 63(6): 067401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067401>

介观薄圆环中的间隙性超导

Intermittent superconductivity in mesoscopic thin-film rings

物理学报.2012, 61(15): 157401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157401>

铜氧化物超导体两能隙问题的电子拉曼散射理论研究

Theoretical research on two gaps in cuprate superconductors: an electronic Raman scattering study

物理学报.2011, 60(3): 037402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.037402>

## 专题: 超导和关联体系研究进展

## 浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程\*

贾艳丽 杨桦 袁洁 于和善 冯中沛 夏海亮 石玉君 何格 胡卫  
龙有文 朱北沂 金魁†

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

(2015年3月11日收到; 2015年5月6日收到修改稿)

铜氧化物高温超导体的发现, 打破了基于电声子相互作用BCS理论所预言的超导转变温度极限, 掀起了高温超导材料探索 and 高温超导机理研究的序幕. 根据掺杂类型的不同, 铜氧化物超导材料可以分为空穴型掺杂和电子型掺杂两类. 受限于样品, 对电子型掺杂铜氧化物的研究工作远少于空穴型掺杂体系. 本文简要回顾有关电子型掺杂铜氧化物超导体近期研究成果, 通过对比电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物的相图来阐明电子型掺杂铜氧化物的研究对探索高温超导机理的必要性, 并特别针对电子型掺杂样品制备中的关键因素“退火过程”展开讨论. 结合课题组最新实验结果和相关实验报道我们发现电子型掺杂铜氧化物超导体在制备过程中除受到温度和氧分压的影响外, 退火效果还受到界面应力的强烈调制. 在综合考虑样品生长过程中温度、气氛及应力等多种因素的基础上, 探讨了“保护退火”方法导致电子型体系化学掺杂相图变化的起因.

**关键词:** 高温超导薄膜, 铜氧化物超导体, 电子型掺杂, 退火

**PACS:** 74.78.Bz, 74.72.-h, 74.25.Dw, 81.40.Ef

**DOI:** 10.7498/aps.64.217402

## 1 引言

“没有合适的高质量样品, 先进的表征设备不能体现其价值”<sup>[1]</sup>. 纵观超导领域100多年的发展<sup>[2]</sup>, 其间伴随着先进技术手段的发明和应用, 新奇现象的发现和认识, 理论框架的建立与完善, 但最振奋人心的是新材料的不断涌现和样品质量的持续提升<sup>[3]</sup>. 1986年瑞士苏黎世IBM实验室的两位科学家Bednorz和Müller<sup>[4]</sup>发现了转变温度35 K的钙钛矿结构镧钡铜氧超导体, 掀起了高温超导的研究序幕.

在Bednorz和Müller划时代工作之后很短的时间里, 科学家们不断地刷新发生超导转变最高温度的记录. 1987年美国Houston大学的朱经武等<sup>[5]</sup>在高压下测试镧钡铜氧体系时发现起始转变温度达到52 K, 中国科学院物理所赵忠贤、陈立泉等在镧钡铜氧体系中观察到了48.6 K的超导转变

温度<sup>[6]</sup>. 不久, 这两个研究团队<sup>[6,7]</sup>分别独立地用Y代替La得到了 $T_c$ 超过90 K的钇钡铜氧高温超导体, 实现了液氮温区的超导电性. 同年, Maeda等<sup>[8]</sup>在不含稀土元素的铋锶钙铜氧体系中发现了 $T_c$ 达110 K的超导体. 1988年Sheng等<sup>[9]</sup>在不含稀土元素的铊钡钙铜氧体系中获得125 K的超导转变温度. 1993年, Schinling等<sup>[10]</sup>合成汞钡钙铜氧超导体, 其中 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 的临界温度达到134 K, 是目前在常压下超导转变温度最高的超导体, 而在高压下的 $T_c$ 达164 K<sup>[11]</sup>(见图1).

以上提及的体系都是空穴型掺杂铜氧化物超导体. 因为是低价态的阳离子置换高价态的阳离子(譬如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) 体系中用 $\text{Sr}^{2+}$ 替换 $\text{La}^{3+}$ ), 抑或是通过增加阴离子(譬如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  (YBCO) 中调节氧含量), 从化学式来看是引入了多余空穴. 1989年Tokura等<sup>[12]</sup>用 $\text{Ce}^{4+}$ 离子取代 $\text{Nd}^{3+}$ 离子, 在掺杂铜氧化物超导体

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921000)和国家自然科学基金(批准号: 11474338)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (NCCO) 中获得 24 K 的超导转变温度 ( $x = 0.15$ ). 依照化学式来看, 这种替代方式引入了多余电子. 与拥有众多成员的空穴型掺杂家族相比, 电子型掺杂铜氧化物仅有两类成员, 即 214 型 (点群  $D_{4h}^{17}$ , 空间群  $I4/mmm$ ) 和无限铜氧层体系 (点群  $D_{4h}^1$ , 空间群  $P4/mmm$ ). 尽管只有两类成员而且发现的时间并不比空穴型掺杂体系晚, 但

迄今对电子型掺杂铜氧化物的认识远不如空穴型掺杂体系清楚. 主要原因是由于很难获得高质量电子型掺杂体系样品<sup>[13]</sup>. 例如, 需要通过退火来精确调控样品中的氧原子等. 然而, 空穴型掺杂体系由于某些局限性, 必须通过研究相应的电子型掺杂体系来全面认识高温超导特性, 而且最新的研究进展表明电子型掺杂体系还有更多本征性质等待挖掘

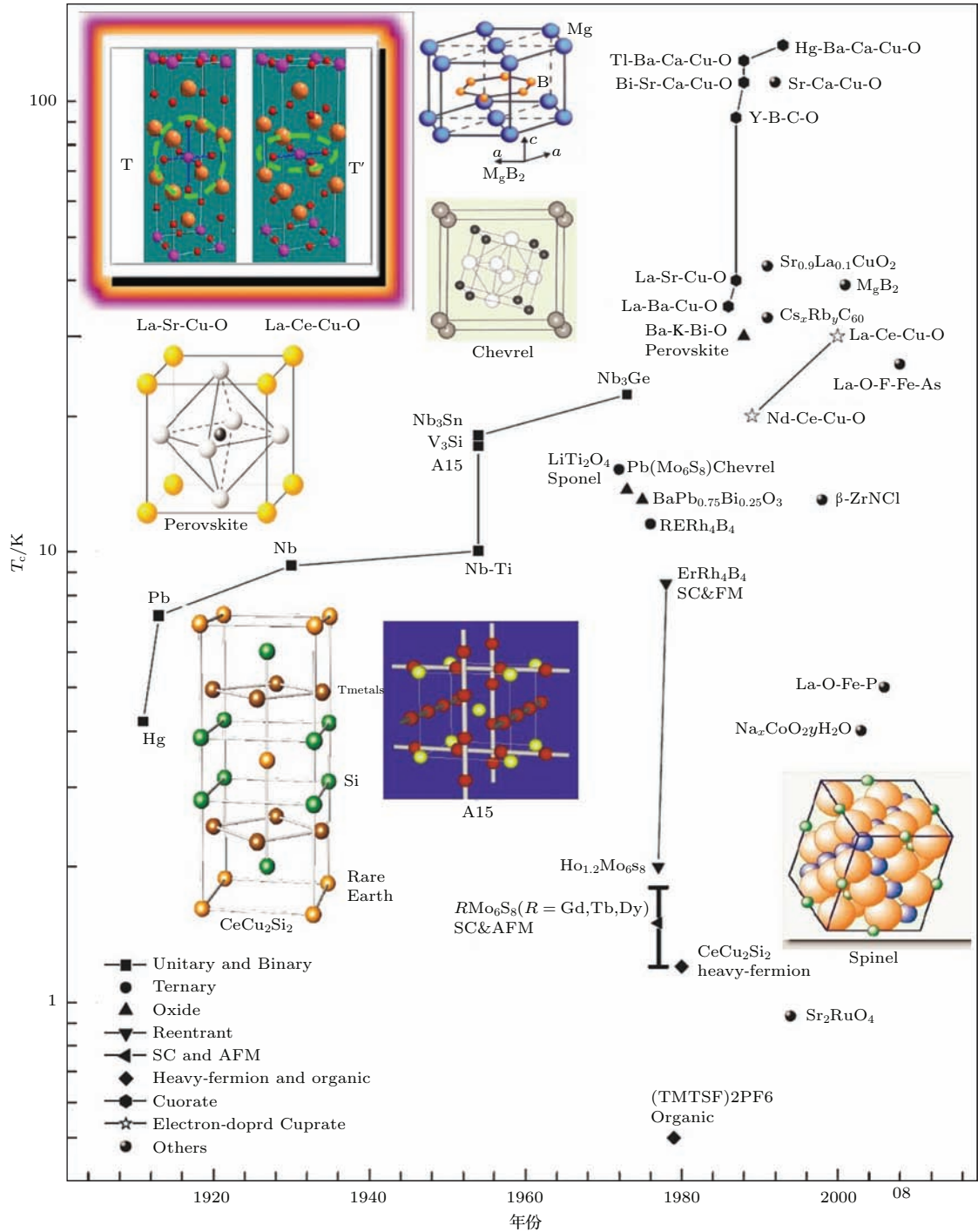


图 1 不同超导体发现年代及  $T_c$ , 图中也给出不同材料体系的结构图<sup>[14]</sup>

Fig. 1. An illustration of the history of discovery of various superconducting materials<sup>[14]</sup>.

(见后文). 本文以214型电子型掺杂铜氧化物的样品制备中的退火过程为核心内容来研究制备过程中影响样品物性的因素. 首先简要对比了空穴型掺杂和电子型掺杂体系的部分最新研究成果(第二部分)点明研究退火过程的必要性, 并进一步探讨电子型掺杂铜氧化物中退火过程与超导的关系, 发现退火过程中除了温度和气氛, 界面应力也扮演重要的角色(第三部分). 最后(第四部分), 在综合考虑了退火过程的诸多关键因素基础上, 探讨了近期报道的电子型掺杂母体超导的起因. 因篇幅所限, 关于电子型掺杂铜氧化物的全面综述请参考文献[13].

## 2 电子型掺杂铜氧化物研究背景

### 2.1 相图概述

对高温超导电子配对机理、序参量对称性、以及理论模型的研究过程加深了人们对铜氧化物超导体的认识, 并为进一步提高转变温度或者发现新高温超导材料提供线索. 通过对高温超导体的Josephson效应[15], Andreev反射[16], Little-Parks振荡[17,18]以及电子-空穴混合(particle-hole mixing)[19]等一系列的实验研究证明其超导电子对的存在. 高温超导相变依然是电子库珀对在低温下的凝聚. 进一步的NMR实验[20]证明电子配对具有自旋单态配对性. 对空穴型掺杂高温超导体, 角分辨光电子谱(ARPES)[21]、三晶结实验[22]以及对穿透深度[23]、比热[24]和热导[25]等测量表明其超导能隙具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性.

尽管我们对高温超导序参量有了初步认识, 但是对其配对机理还没有统一的结论. 金属及其简单化合物等常规超导体可以纳入基于电声相互作用的BCS理论框架内, 而对于钙钛矿铜氧化物等非常规超导体, 越来越多的实验表明自旋/电荷/轨道相关序的破坏有利于超导的出现[26,27]. 因此利用化学掺杂、压力、磁场、电场和维度等手段来调控超导基态与其他基态间的相互转换, 将为探索超导体正常态电子信息和建立电子态相图提供帮助.

经过近30年的研究积累, 人们已获得比较完整的铜氧化物高温超导体相图. 如图2所示, 电子型和空穴体系的超导区域都是穹顶(dome)构型, 随着掺杂的增加, 超导转变温度先升高, 到达一个最大值后下降. 通常把最高超导转变温度区域称为最

佳掺杂, 掺杂低于和高于该最佳组分的情形分别称为欠掺杂和过掺杂. 在化学掺杂的相图中, 无论是空穴型还是电子型掺杂, 随着掺杂浓度从低到高的增加, 超导体依次经历反铁磁绝缘相, 超导相和过掺杂费米液体相. 空穴型与电子型掺杂超导体的不同之处在于:

1) 电子型掺杂铜氧化物的反铁磁奈尔温度( $T_N$ )下降比空穴型要缓慢得多, 其反铁磁相区也较宽, 紧邻超导区.

2) 空穴型掺杂相图中低掺杂高温区域有一条表征赝能隙打开的温度曲线, 其起源还有待进一步研究[28]. 而电子型掺杂的高温区域则由短程反铁磁序或涨落占据主导, 与早期提出的由于费米面附近部分态密度损失导致赝能隙的理解不同, 因此相图中没有类似的赝能隙边界.

3) 以往认为空穴型掺杂铜氧化物中的赝能隙边界和费米液体边界的延长线在绝对零度时交于超导区域中的某一点, 该点具有量子临界特性, 被称为量子临界点. 在该点零温以上存在一正常态区域, 其电阻行为由量子涨落主导并随温度降低线性下降, 这个有限区域被称为奇异金属(strange metal)区域. 最新的研究工作表明在空穴型掺杂体系中真正费米液体的边界更加趋于高掺杂区域, 与赝能隙边界无交点, 但与超导边界是否交叠尚没有定论[29]. 电子型掺杂的费米液体边界已经得到确定, 即在零磁场条件下, 超导消失伴随着费米液体行为的恢复[30], 且该边界随磁场的增加向低掺杂移动[31].

除此之外, 两者的晶体结构亦有明显区别. 下面我们将进一步分区域简要描述电子型和空穴型铜氧化物超导体的电子态结构差异.

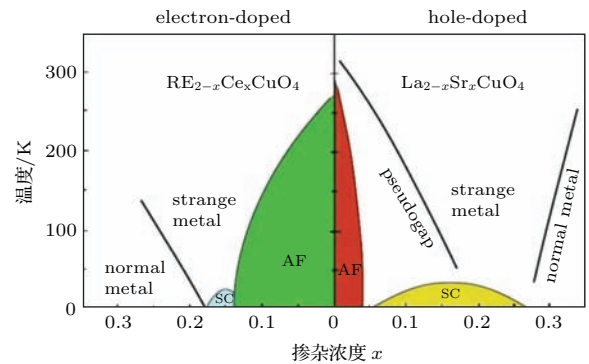


图2 电子型掺杂和空穴型掺杂214结构铜氧化物超导体相图[26]

Fig. 2. Phase diagram of electron- and hole-doped cuprates [26].

## 2.2 欠掺杂区域对比

如上所述,空穴型掺杂铜氧化物的反铁磁区域比电子型掺杂的要窄.有观点认为掺入铜氧面的空穴进入氧原子位的2p轨道后,与最近邻的两个 $\text{Cu}^{2+}$ 的1/2自旋分别形成自旋单重态,从而使两个 $\text{Cu}^{2+}$ 自旋平行排列,局部破坏了铜氧面格子的反铁磁长程序,导致了显著的自旋涨落, $T_N$ 迅速降低.而掺入铜氧面的电子,占据了铜原子的3d轨道,使该格点处的 $\text{Cu}^+$ 成为无自旋的,其效果仅仅是“稀释”了 $\text{Cu}^{2+}$ 自旋,对 $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$ 长程反铁磁耦合的破坏性小,并不产生强的自旋涨落.因而电子型掺杂铜氧化物体系中的反铁磁长程序可以在很大的掺杂范围内存在.

最近,日本有一个研究小组利用两步退火将欠掺杂的电子型掺杂铜氧化物及其母体变为超导,暗示电子型掺杂铜氧化物从母体就开始超导,不再呈现dome构型<sup>[32,33]</sup>.如果新的相图得到重复和公认,将颠覆传统理解,进一步推动对高温超导机理的认识.但是,若空穴型掺杂铜氧化物的母体 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 在富氧情况下发生相分离,同样可以获得超导相<sup>[34]</sup>.电子型掺杂铜氧化物母体的超导电性是本征行为还是出现了相分离,抑或是由于氧的变化引入了载流子目前尚无定论.

近年来研究发现,对于空穴型掺杂铜氧化物,如YBCO体系,其超导区可能是由两个超导dome叠加形成,最高 $T_c$ 分别与自旋条纹相边界以及电荷密度波边界相邻<sup>[35,36]</sup>.对于电子型掺杂铜氧化物,其欠掺杂区域高温部分由反铁磁自旋涨落主导,但最新的工作表明也可能存在一个与反铁磁伴生的电荷有序(charge ordering)区域<sup>[37]</sup>.

另一个重要的发现是在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系的欠掺杂区域,强磁场下 $c$ 轴方向的电输运(电阻和Hall电阻)均有Shubnikov-de Haas振荡出现<sup>[38,39]</sup>,说明该区域存在完整的费米口袋.无独有偶,在电子型掺杂铜氧化物NCCO体系中,Helm等也发现了 $c$ 轴输运存在量子振荡.量子振荡的出现意味着在磁场背景下欠掺杂区域的费米口袋和过掺杂区域的完整费米面之间经历了费米面重构<sup>[36]</sup>.

对于电子型铜氧化物,ARPES报道NCCO随着Ce含量的增加,在欠掺杂 $(\pi, 0)$ ,最佳掺杂 $(\pi, 0)$ 附近的电子型口袋和 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的空穴型

口袋同时存在<sup>[40]</sup>.Helm等观察到的振荡频率突变(意味着费米面重构),最早认为是发生在稍过掺杂刚开始发生的区域<sup>[41]</sup>,但进一步结合转角磁阻振荡实验推断该转变点更像是发生在超导边界处<sup>[42]</sup>.

有关空穴型掺杂铜氧化物费米能隙的起源以及电子型掺杂铜氧化物电荷有序的问题本文不予讨论.

## 2.3 最佳掺杂区域对比

在空穴型掺杂铜氧化物欠掺杂区域,量子振荡实验观测到负Hall系数,这种电子载流子的起源以及相应费米面在动量空间的位置还处于争议之中.最新的观点认为由于电荷有序(非公度电荷密度波)造成的费米面重构<sup>[43]</sup>,但也有报道认为负的Hall系数可能来源于磁通的贡献<sup>[44]</sup>.

对于电子型掺杂铜氧化物,早在1994年Jiang等<sup>[45]</sup>就通过测量不同氧含量最佳Ce掺杂 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的Hall电阻、热电势和Nernst效应,发现单能带模型不能很好地理解他们的实验结果.而前面提到ARPES观测到最佳掺杂NCCO在 $(\pi, 0)$ 附近的电子型口袋和 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的空穴型口袋同时存在<sup>[40]</sup>,则是对输运测量结果的进一步证实.理论工作对电子、空穴能带的起源持有两种观点.一种观点认为由于反铁磁序的存在,实空间两个晶格原胞构成一个磁原胞,因而其布里渊区减半,造成费米面的重构.具体操作是以 $(\pm\pi, \pm\pi)$ 为中心的空穴型完整费米面按 $(\pi, \pi)$ 矢量平移,费米面交叠失稳导致重构,在一个布里渊区形成两个电子费米口袋和一个空穴型费米口袋<sup>[46]</sup>.另一种观点强调同位库仑排斥力( $U$ )的作用,在母体中Cu的 $d_{x^2-y^2}$ 能带因强关联效应劈裂为上、下Hubbard能带,在上Hubbard带和下Hubbard带之间存在 $\text{Cu}_{3d}\text{O}_{2p}$ 杂化轨道,该能带与上Hubbard带的能隙大约为1—2 eV(电荷转移能隙)<sup>[21]</sup>.随着Ce掺杂的增加,电子进入上Hubbard能带同时拉动费米面以下的杂化能带向费米面靠近.在最佳掺杂附近电子和空穴带都经过费米能级<sup>[47]</sup>.

上面提到的是阳离子化学掺杂引起的费米面演变,对于电子型掺杂铜氧化物通过改变氧含量也会造成同样的变化.Jiang等发现对于最佳掺杂NCCO( $x = 0.15$ )通过退火调节样品中的氧含量,获得的Hall系数会随着氧含量的降低从负值

逐渐转变为正值<sup>[45]</sup>. 在YBCO体系中, 氧含量的降低会导致空穴浓度的降低. 在电子型掺杂体系中, 如果退火造成同样变化, 我们应得到与实验相反的结果, 即随着样品真空退火时间增加(见后文, 对应氧含量降低), 其Hall系数不应该变为正值. 最新的ARPES研究发现在 $(\text{Pr}, \text{La})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PLCCO)体系( $x = 0.10$ )中, 原位生长的样品仅有电子口袋出现在费米面上, 退火处理(annealing)使得费米能级处空穴口袋逐步显现<sup>[48]</sup>. 因此, 在电子型掺杂铜氧化物中氧含量调节超导相, 即退火过程是一个十分有价值的研究课题.

## 2.4 过掺杂区域对比

从相图上看, 过掺杂使得铜氧化物体系从超导区域过渡到了费米液体区域. 在费米液体区域, 样品的电阻率与温度的平方呈线性关系, 满足 $\rho = \rho_0 + AT^2$ . 其中 $\rho_0$ 是零温时的剩余电阻率, 与杂质散射相关; 系数 $A$ 反映的是电子-电子散射截面, 与有效质量的平方成正比. 对于费米液体而言, 由于Pauli不相容原理电子散射后占据空能级, 因为只有费米能级附近 $k_B T$ 能量范围内的电子参与散射, 所以电阻率 $\rho$ 满足温度平方依赖关系. 前面提到的奇异金属的电阻随温度线性变化, 所以不符合费米液体行为. 高温超导体发现后的第二年, 就发现最佳组分YBCO, LSCO的电阻在很宽的温度范围内随温度降低线性下降<sup>[49]</sup>. 通常情况下, 常规金属线性电阻行为可以在高于德拜温度 $T_\theta$ 出现, 由能量均分定理决定. 但是在低于 $T_\theta$ , 需要考虑贡献声子数和色散关系, 三维情况下电阻应该随温度的五次方下降. 高温超导体的 $T_\theta$ 接近室温, 很难想象在几个K, 甚至几十个mK还能出现线性电阻<sup>[30]</sup> (见图3). 基于反铁磁量子临界现象, Moriya和Ueda给出理想二维体系<sup>[50]</sup>在反铁磁量子临界点处呈现线性电阻行为且能延续至零温; Rösch研究了存在无序(disorder)的三维体系, 发现少量的无序能够导致线性电阻区域<sup>[51]</sup>.

尽管在有机超导体、重费米子超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体中都发现了这种线性电阻, 但迄今还没有任何微观理论可以解释奇异金属线性电阻行为. 一个主流的观点认为它是由于反铁磁涨落造成的, 是量子临界点的一个典型特征. 需要指出的是, 2009年Cooper等重新研究了LSCO体系<sup>[29]</sup>, 在60 T的脉冲磁场下超导被压制并获得

1 K量级的低温正常态, 发现正常态电阻总是含有线性电阻项, 该线性电阻项和超导是伴生的, 即线性电阻消失进入费米液体区域后, 也同时失去超导电性. 后来Taillefer总结发现多类非常规超导体, 如有机超导体<sup>[52]</sup>、空穴型掺杂铜氧化物等体系的超导转变温度和线性项的系数呈单调关系, 进一步指出自旋涨落做为电子配对的媒介<sup>[53]</sup>.

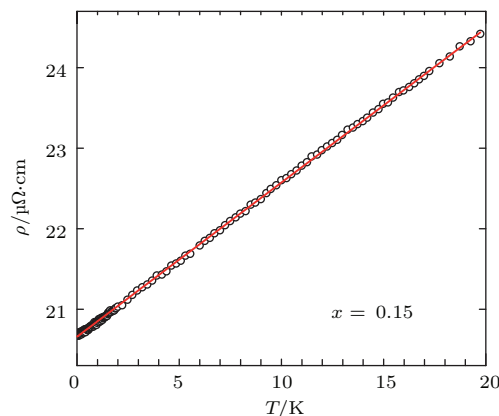


图3  $x = 0.15$  掺杂的LCCO薄膜用7.5 T磁场压制超导后正常态的电阻( $\rho$ )-温度( $T$ )曲线(从20 K到20 mK呈线性电阻关系, 跨越3个温度量级)<sup>[30]</sup>

Fig. 3.  $\rho(T)$  of  $x = 0.15$  LCCO films in a perpendicular magnetic field where the superconductivity is just suppressed that is at 7.5 T. The linearity of the resistivity of  $x = 0.15$  persists from 20 K down to 20 mK spanning over three decades in temperature<sup>[30]</sup>.

从上面的讨论来看, 低温正常态的电子态信息对于理解铜氧化物超导机理有重要帮助. 然而, 对空穴型掺杂铜氧化物低温正常态的研究面临如下几个难题:

1) 越低的温度越能反映真实的基态信息. 空穴型铜氧化物超导体的上临界磁场高( $> 50$  T), 需要脉冲磁场来压制其超导电性, 给测量造成极大不便. LSCO体系的实验测量获得了1 K量级的正常态信息, 但随着温度的进一步下降, 目前提供的脉冲磁场也不足以完全压制超导.

2) 大的磁场(10 T, 1 meV)可能会引起基态的变化. 脉冲磁场环境下的测量信噪比要远大于静态磁场环境, 容易掩盖基态随磁场演变的信息.

3) 紧邻线性电阻区域的是赝能隙区域, 它的起源还处于争议之中, 因而不利于探讨线性电阻微观机理.

与空穴型掺杂铜氧化物体系相比, 电子型掺杂铜氧化物超导体最高上临界磁场只有10 T左右, 很容易在商业化测试平台上利用静态磁场获得低至

mK级别的正常态电子信息,并且具有良好的信噪比,适合研究基态随磁场更精细的演化规律.事实上,电子型掺杂铜氧化物(La,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>(LCCO)体系在极低温正常态的研究表明,磁场确实可以驱使线性电阻行为过渡到费米液体行为<sup>[31]</sup>.

对第二部分内容做个小结:参照电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物的相图,我们概述了两者的异同之处,并简要回顾了最近的部分研究成果,阐明电子型掺杂铜氧化物的研究对理解高温超导机理的重要性.电子型掺杂铜氧化物体系样品的质量近些年有了很大的提升,允许开展更加深入细致的研究工作.但样品的质量与制备过程中复杂的退火过程息息相关,后面的讨论将重点探讨退火对超导的影响.

### 3 电子型掺杂铜氧化物的退火过程

#### 3.1 T相与T'相

以上的回顾与讨论都是从电子结构相图出发,实际上电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物超导体在晶体结构上也有着相同点和不同点.铜氧化物高温超导体具有钙钛矿结构(perovskite),但普遍存在畸变或结构衍生,通常含有一层或多层的铜氧导电层,超导就发生在这种铜氧面上.铜氧导电层被绝缘层隔开,形成本征的层状结构.绝缘层也被称为载流子库层.载流子库层由于结构不完整性如阳离子缺陷、阴离子缺陷、化学替代、氧含量变化等,而产生额外的载流子,并扩散至铜氧面层,形成超导电性<sup>[54]</sup>.常见的空穴型掺杂超导体如LSCO和电子型掺杂超导体LCCO具有相同的R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-214结构,但从图1左上角的插图可以看到,两类材料铜氧面外氧原子的相对位置存在差异.空穴型掺杂的LSCO中,每个Cu原子近邻有6个氧原子,构成一个铜氧八面配位体,而电子型掺杂的LCCO中,每个Cu原子近邻只有4个处在同一平面上的氧原子,铜上、下方的氧原子更加靠近稀土元素原子层,转移至单胞面上.这两种结构被更加细致地区分为214结构的T相和T'相.

#### 3.2 容忍因子

晶体内部的晶格结构决定了T相和T'相谁更加稳定.只有当阴、阳离子半径之间满足一定的几

何关系时,才能形成稳定的结构. Bringley等<sup>[55]</sup>和Manthriam等<sup>[56]</sup>从晶体化学角度出发,提出用钙钛矿结构的容忍因子 $t$ 作为相结构稳定性判据,其定义为

$$t = \frac{r_i(\text{Ln}^{3+}) + r_i(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r_i(\text{Cu}^{2+}) + r_i(\text{O}^{2-}))},$$

其中, $r_i(\text{Ln}^{3+})$ , $r_i(\text{Cu}^{2+})$ 和 $r_i(\text{O}^{2-})$ 是室温下得到的经验离子半径. $t$ 反映了晶格中Ln-O层和Cu-O层失配程度,也就是Ln-O和铜氧层间应力的强弱.对于完全理想的钙钛矿结构, $t = 1$ . $t$ 值减小,则畸变增加.在La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>体系中,采用其他Ln<sup>3+</sup>离子部分取代La<sup>3+</sup>的方式,可改变平均离子半径,因而通过调节掺杂浓度可获得连续变化的 $t$ . Bringley等对La<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>的系统研究发现,仅当 $0.87 < t < 0.99$ 时,T-214结构稳定;当 $0.83 < t < 0.86$ 时,T'-214结构才稳定;当 $t < 0.83$ 时,T'与T相结构都不存在.研究表明T相与T'相临界容忍因子在 $t = 0.865$ 附近.通常可作如下解释:当 $t$ 从1开始减少时,晶格畸变产生的张应力通过T相中CuO<sub>6</sub>八面体的扭转得以缓解.当 $t < 0.86$ 时,累积的应力超过容忍极限,导致T'相出现,T'相结构中铜氧面之外没有O和Cu成键,不再有CuO<sub>6</sub>八面体.

大量的实验表明,电子型掺杂铜氧化物中超导电性只存在于T'相结构中,因此需要尽可能地稳定T'相.相较于La<sup>3+</sup>,从Pr<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup>,Sm<sup>3+</sup>或Eu<sup>3+</sup>等离子半径较小的稀土元素出发更容易得到较小的 $t$ ,从而更有利于得到稳定超导的T'相.但是受固溶度的限制,从R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>-214(其中R是稀土元素Pr,Nd,Sm或Eu)的母体出发,无法得到完整的过掺杂相图来研究超导边界相关的相变.而从La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>母体出发,采用Ce替代La能够覆盖从欠掺杂,最佳掺杂到过掺杂费米液体区域.从超导电性来看, $T_c$ 随Ln<sup>3+</sup>半径增大而升高<sup>[57]</sup>.La<sup>3+</sup>半径最大,可以预料到它的 $T_c$ 最高,因此是一个值得优先考虑的研究体系.

不幸的是La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>的容忍因子是 $t = 0.868$ ,处于T相范围.尽管用离子半径较小的Ce<sup>4+</sup>部分取代La<sup>3+</sup>可以减小 $t$ ,使T相出现温度上移,但实验发现LCCO在 $x = 0.15$ 时,合成温度约为600 °C.用固态反应烧结法制备LCCO块材时,要得到结晶性好的样品合成温度大约在900—980 °C之间,显然生成的是T相.1990年,Muromachi

等 [59] 制备了 T' 相的  $\text{La}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , 但是未能获得超导电性. 直到 1994 年, Yamada 等 [60] 才宣布合成出超导的 T' 单相 LCCO, 但由于合成温度低, 样品结晶性不好, 超导转变很宽. 虽然超导起始转变温度为 30 K, 是 T' 相结构中最高, 但是完全达到零电阻温度仅 17 K, 杂乱取向的多晶样品不利于深入研究其物性. 2003 年 Oka 等 [61] 用熔剂浮区 (TSFZ) 法生长 LCCO 单晶, 但只得到非超导的 T 相, 这与以上的相结构分析是一致的. 相对体材料合成而言, 薄膜的合成温度可以低很多, 而且薄膜的生长多数远离平衡条件, 有可能使难以合成的体材料以亚稳相形态存在. 取向性良好的外延薄膜完全可以媲美高质量单晶深入开展物性测量.

表 1 不同  $\text{Ln}^{3+}$  离子的经验半径以及相应的  $t$  因子计算结果 [58]

Table 1. values of  $t$  factor in accordance with empirical radii of various  $\text{Ln}^{3+}$  ions [58].

$\text{Ln}^{3+}$	$r_i (\text{Ln}^{3+}(\text{IX}))/\text{\AA}$	Tolerance factor $t$
$\text{La}^{3+}$	1.216	0.8685
$\text{Ce}^{3+}$	1.196	0.8618
$\text{Pr}^{3+}$	1.179	0.8562
$\text{Nd}^{3+}$	1.163	0.8509
$\text{Pm}^{3+}$	1.144	0.8445
$\text{Sm}^{3+}$	1.132	0.8406
$\text{Eu}^{3+}$	1.120	0.8366
$\text{Gd}^{3+}$	1.107	0.8323
$\text{Tb}^{3+}$	1.095	0.8283
$\text{Dy}^{3+}$	1.083	0.8243
$\text{Ho}^{3+}$	1.072	0.8206
$\text{Er}^{3+}$	1.062	0.8173
$\text{Tm}^{3+}$	1.052	0.8140
$\text{Yb}^{3+}$	1.042	0.8107
$\text{Lu}^{3+}$	1.032	0.8074
$\text{Y}^{3+}$	1.075	0.8216

Manthriam 和 Goodenough [62] 考虑到键长随温度的变化,  $\text{Ln}-\text{O}$  键和  $\text{Cu}-\text{O}$  键有着不同的热膨胀系数, 离子性  $\text{Ln}-\text{O}$  键的热膨胀系数比共价性  $\text{Cu}-\text{O}$  键的大, 导致  $t$  因子随温度升高而增加. 于是可通过控制合成温度来实现 T/T' 相的控制. 图 4 展示了不同沉积温度下, 在 (00l)- $\text{SrTiO}_3$  衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物 LCCO ( $x = 0.1$ ) 薄

膜的  $\theta-2\theta$  扫描数据. 从图中可以看到, 在较高的沉积温度 780 °C 下生长的 LCCO 薄膜中存在明显的 T 相 (00l) 峰, 其强度可与 T' 相 (00l) 峰比拟. 随着沉积温度降低, T 相 (00l) 峰的强度逐渐降低, 说明薄膜中 T 相的比例随着沉积温度降低而下降. 在沉积温度低于 680 °C 时, 已经观测不到 T 相峰. 因此, 在保证结晶的基础上, 选择较低的生长温度将有助于获得更纯的 T' 相样品. 但同时也应注意到, 低温虽然有利于 T' 相的形成, 但过低的温度也会导致 T' 相 (103) 取向的出现.

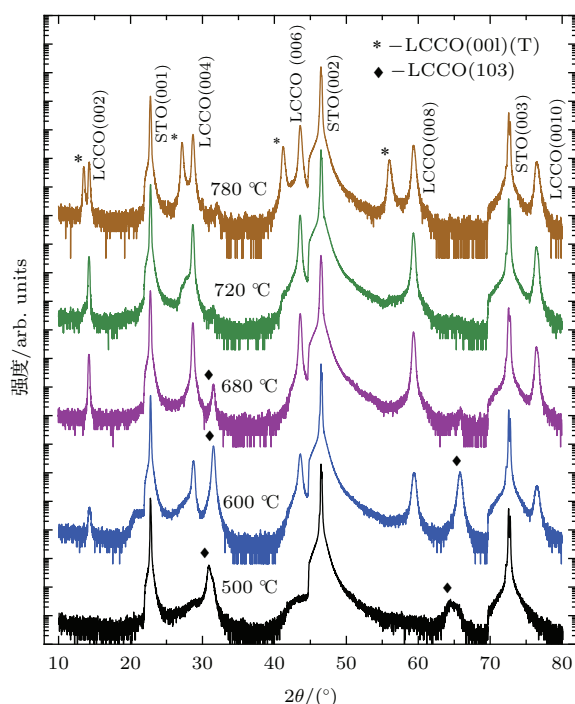


图 4 不同沉积温度下, 在 (00l)- $\text{SrTiO}_3$  衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1$ ) 薄膜的 XRD 的  $\theta-2\theta$  扫描数据

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.1$ ) films grown under temperature ranging from 500 °C to 780 °C.

### 3.3 退火对超导的影响

在背景介绍里已经提到, 对于电子型掺杂铜氧化物超导体的研究远少于空穴型掺杂超导体, 一个重要的原因就在于难以制备高质量的样品. 无论用什么手段合成电子型掺杂铜氧化物样品 (多晶、单晶、薄膜), 要获得超导的 T' 相总是需要在真空环境下 (等效于低氧分压) 下退火. 热重分析结果显示退火移除了样品中的部分氧, 整个过程中样品的氧含量会减少 0.1%—2% [63]. 虽然只去掉很少一部分氧, 但带来物性变化却是十分显著的.



例如, 实验发现退火去氧过程能够将样品从反铁磁莫特绝缘体连续地调节到超导态<sup>[64]</sup>, 并且超导转变温度的变化还存在着一定的弛豫<sup>[65]</sup>. 通过退火调节最佳掺杂样品中的氧含量, 获得的Hall系数会随着氧含量的降低从负值逐渐转变为正值, 等效于增加Ce掺杂含量<sup>[66]</sup>. Higgins等发现去氧退火过程并不是简单地类比为增加Ce, 还会引入无序<sup>[67]</sup>. Yu等研究了 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PCCO,  $x = 0.15$ ) 样品的面内磁阻, 发现其四重对称性会随着去氧退火而减弱, 暗示短程反铁磁序的减弱<sup>[68]</sup>. 最新的ARPES研究结果表明退火处理能够使低于费米面的空穴能带逐步靠近并穿越费米能级<sup>[48]</sup>. 那么退火过程中究竟发生了什么? 一些研究组围绕这个问题展开了研究, 代表性的观点如下:

1) Kang等<sup>[69]</sup>从严格名义化学配比的PLCCO样品出发, 发现退火前不超导样品中Cu的化合价为1.73, 而退火后超导样品中这个值变为1.66, 这种退火处理引起的Cu价键数变化趋势与LCCO薄膜中X射线光电子能谱(XPS)给出的结果一致<sup>[70]</sup>. Kang等认为未经退火处理的样品由于Cu缺失, 多出的氧原子降低了Ce掺杂的效果, 所以样品不超导. 这些缺失的Cu原子在退火过程中由于 $\text{R}_2\text{O}_3$ 寄生相的出现而得到补全.

2) Fournier等<sup>[71]</sup>在制备样品时引入稍微过量的Cu, 以此来避免样品生长过程中产生Cu缺陷, 但实验表明, 即使没有Cu缺陷, 样品仍需要通过去氧退火处理才能获得超导电性. 他们认为未经退火处理的样品中存在少量的T相, 多出的顶点氧成为强散射中心并破坏了库珀对的形成, 退火的作用是去除T相中 $\text{CuO}_6$ 八面体中的顶点氧(apical O), 即铜氧面上下的氧原子, 从而得到更多的T'相<sup>[72]</sup>. Radaell等<sup>[73]</sup>对 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 母体退火前后的中子束衍射实验的结果表明退火把顶点氧含量从0.1降到0.04. Schultz等<sup>[74]</sup>对NCCO的中子束衍射结果也与去顶点氧的结论一致. 但是从化学式上来看, 电子型掺杂铜氧化物中非超导T相和超导T'相的原子配比是一致的(化学式都是四个氧原子). 如何理解从T相到T'相的转变需要去除一部分氧? 我们可以分析容忍因子 $t$ , 因为它实际上反映的是R-O层和Cu-O层间的应力. 相同组分的T相和T'相单胞的晶格常数不同<sup>[75]</sup>. 当外界环境有利于形成T'相时, T相做为少许杂质相, 退火过程可以逐渐将T相中的顶点O从 $\text{CuO}_6$ 八面体中去掉, 所以通常

情况下退火后的电子型掺杂铜氧化物的化学式写作 $(\text{R}, \text{Ce})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ .

3) 另一观点认为去氧退火过程去掉的不是T相 $\text{CuO}_6$ 八面体中的顶点氧. Richard等研究了PCCO单晶和薄膜的红外透射谱, 他们发现退火并未改变材料中顶点氧的数量, 在这样一个过程中改变的是T'相原胞中的氧: 在低掺杂区除去O(2)位置的氧(见图5), 在高掺杂区除去O(1)位置的氧. 他们认为这样一个过程在T'相的铜氧面内引入了氧空位, 破坏了正常态的长程反铁磁序, 从而有利于超导电性的出现<sup>[76]</sup>.

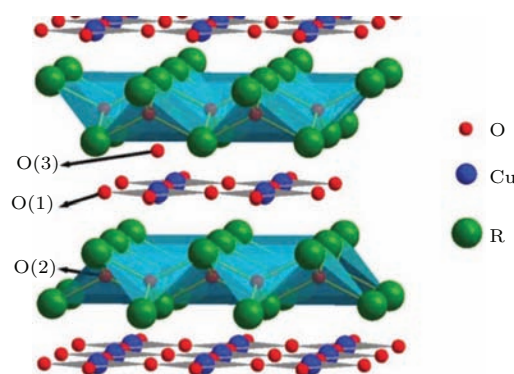


图5  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  晶体结构示意图<sup>[77]</sup>  
Fig. 5. Crystal structure of  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ <sup>[77]</sup>.

以上几类观点虽然有异, 但都没有否认退火过程会影响氧含量. 值得思考的一个问题是除了调节氧含量, 还有没有其他的关键因素会导致T与T'相间的转变. Rotundu等利用金刚石顶针将PCCO超导的T'相驱动到T相, 这个过程没有对应氧的去除, 但实现了氧在八面体顶点和单胞面间的转移<sup>[75]</sup>.

最近, 我们在(00*l*)的 $\text{SrTiO}_3$ (STO)衬底上, 生长了最佳掺杂LCCO与 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SCO)的超晶格, 即 $[\text{LCCO}/\text{SCO}]_N$ . 前文讨论了不同的生长温度可以导致LCCO体系中T'与T相的竞争. 原则上选取T'相的最佳生长温度720 °C, 通过退火应该同样可以在超晶格结构中得到T'相. 我们在保持薄膜总厚度为100 nm的情况下, 调制超晶格的周期数*N*, 即改变每层LCCO和SCO的厚度, 随着周期数*N*的增大LCCO薄膜中T相比比例逐渐增大. 当*N*超过3时, 尽管尝试了不同的退火条件, 所得到的LCCO薄膜中只观测到T相(见图6). 这意味着去氧退火过程对于T/T'相的调节能力存在着一个上限. SCO层的等效晶格常数为 $a = 3.82 \text{ \AA}$ <sup>[78]</sup>,

小于STO (3.91 Å) 和LCCO (3.99 Å) 相应的值. 在不改变LCCO和SCO薄膜总厚度的情况下, 增加周期数相当于增加界面数, 导致LCCO受到SCO带来的面内压应力增强. 实验结果表明, 当LCCO受到的面内压应力超过一定值后, 去氧退火过程已经不能驱动T相向T'相转变. 因此, 对退火微观过程的研究还需要考虑到更多的因素, 如这里提到的应力效果.

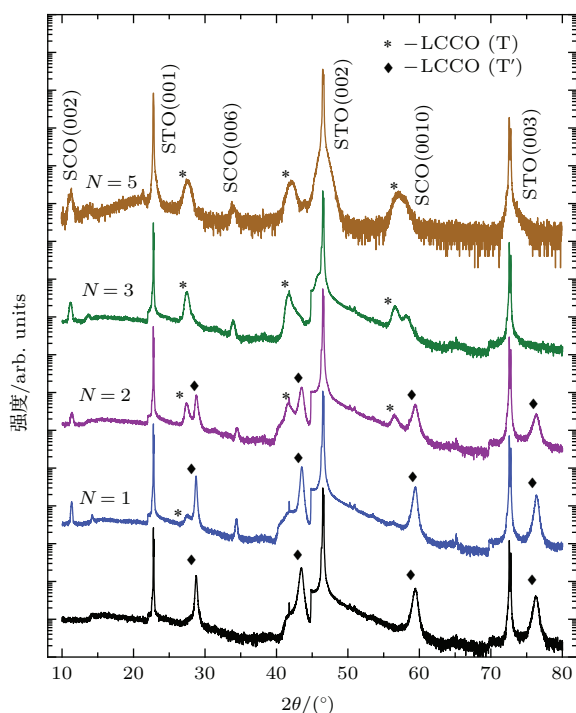


图6 (LCCO/SCO)<sub>N</sub> 超晶格随周期数变化的XRD  $\theta-2\theta$  扫描数据

Fig. 6. X-ray diffraction patterns (XRD) for the (LCCO/SCO)<sub>N</sub> superlattices.

## 4 “保护退火”引起的相图变化

### 4.1 母体中的超导现象

上文提到电子型掺杂铜氧化物必须经过还原退火获得超导电性. 对于单晶样品, 一般在800 °C到900 °C, 高真空或在惰性气体气氛下退火, 所需时间长达十几个小时甚至几天. 而对于薄膜样品, 由于其厚度通常只有10到500 nm, 在退火时退氧往往更充分, 所需时间也短(以分钟计甚至更短). 为方便起见, 将这种一步还原退火过程称为电子型掺杂铜氧化物的传统退火.

Brinkmann等<sup>[79]</sup>采取与上述不同的退火条件处理PCCO样品. 他们采用更高的退火温度(1080 °C)和更长的退火时间(三天), 获得的相图

与以前得到的有很大区别. 从图7可以看出超导相延伸到掺杂更低的区域, 并且该区域的超导转变温度比传统相图的最高转变温度还要高, 相图中整个超导区域从以往的dome形状变为一个单调曲线(随掺杂增加单调下降). 那么能否通过退火将超导区域向低掺杂进一步延伸呢?

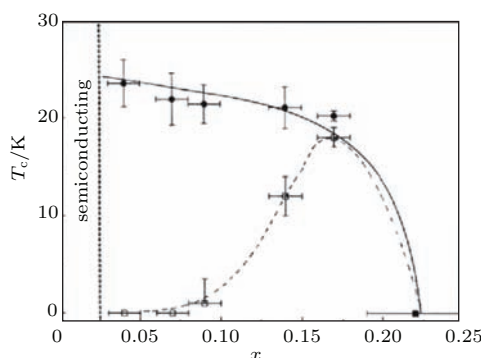


图7  $T_c-x$  相图实心球为Brinkmann等在PCCO上的退火实验结果, 空心球为传统退火结果<sup>[79]</sup>

Fig. 7.  $T_c-x$  phase diagram superconducting transition temperatures vs Ce concentration for PCCO single crystals<sup>[79]</sup>.

2008年, Matsumoto等<sup>[32]</sup>运用MOD(metal-organic decomposition)薄膜技术采用两步退火过程(又被称作保护退火法, protect annealing)合成电子型掺杂铜氧化物的母体(T'相 $R_2CuO_4$ ,  $R = Pr, Nd, Sm, Eu$  和  $Gd$ ), 发现通过调节退火条件使得母体材料超导( $T_c \approx 30$  K). 与传统的一步退火方法相比, Matsumoto等采取两步退火, 包括1) 800—900 °C 充入部分氧, 2) 400—500 °C 真空退火. 其实验的最佳条件第一步为850 °C, 0.152 Torr (1 Torr =  $1.33 \times 10^2$  Pa) 氧气压, 第二步为450 °C, 真空  $< 10^{-4}$  Torr.

Krockenberger等<sup>[33]</sup>利用氧化物分子束外延技术, 借鉴两步退火法同样获得了PCCO的母体 $Pr_2CuO_4$  超导薄膜. 过程如下: 先在750—850 °C,  $7.6 \times 10^{-2}$  Torr的氧压下进行第一步退火, 然后在高真空环境中, 450 °C到700 °C温度范围进行第二步退火, 这样获得的样品最高 $T_c$  可达26 K, 随后采用同样方法, 他们首次成功获得超导的T'相 $La_2CuO_4$ <sup>[80]</sup>. 类似的尝试也在体材料母体中进行过, 获得了T'相的 $La_2CuO_4$ , 但目前还未得到超导的样品<sup>[81]</sup>, 这说明衬底作用对于稳定214结构母体的超导T'相至关重要.

至此, 所有的电子型铜氧化物母体都出现了超导电性, 结合Brinkmann等的结果, 电子型掺杂铜

氧化物从母体到最佳掺杂  $T_c$  有较小的降低, 过了最佳掺杂组分后  $T_c$  迅速下降. Weber 等<sup>[82]</sup> 通过局域密度泛函加动态平均场近似 (LDA+DMFT) 计算发现, 电子型掺杂铜氧化物的母体有两个可选择基态, Mott 反铁磁态和顺磁态. 他们认为电子型掺杂铜氧化物中的反铁磁并不是 Mott 绝缘态导致的, 如果 T' 相母体中的超导不是类似于 T 相母体 (相分离诱发超导), 其起因可能与 Mott 绝缘背景没有太大的关系. Horio 等<sup>[48]</sup> 的 ARPES 实验在两步退火获得的样品中没有看到反铁磁的涨落或赝能隙迹象, 但是在反节点处有散射增强. 如果两步退火法获得的电子型掺杂铜氧化物新相图能够被重复和公认, 将极大地推动对铜氧化物超导机理的深层次认识.

但是, 在进一步分析新的退火方法获得的样品电子态信息之前, 还得清楚为什么两步退火可以诱发母体超导. 我们希望能够从退火的微观过程出发找到一些线索.

#### 4.2 退火微观过程分析

无论是一步还原的传统退火方法, 还是两步退火法, 都是通过调节温度和氧分压将所制备的样品最终调节成超导的 T' 相样品.

上面提到两步退火法比传统的一步退火法更加有效, 可能是因为这样得到的样品有利于降低所制备样品中的铜氧面内氧缺陷. 对于欠掺杂铜氧化

物薄膜样品, 无论是否经过传统退火处理, 在保存过程中, 随着时间的增长其电阻逐渐变大, X 射线衍射 (XRD) 峰也逐渐减弱; 但是最佳掺杂和过掺杂样品不存在这种情况. 这说明欠掺杂样品本身结构并不稳定, 最佳掺杂和过掺杂样品相对来说更加稳定. 此外, 欠掺杂样品的超导含量相对较低<sup>[83]</sup>, 表明所制备的欠掺杂样品的铜氧面内可能存在氧缺陷.

通常情况下, 铜氧面内的氧应该比顶点氧更难调节<sup>[33]</sup>. Krockenberger 等认为在两步退火过程中第一步是将铜氧面的少许氧移出样品, 第二步将顶点氧转移以弥补铜氧面内氧缺陷, 此结论主要是基于第一步退火后电阻增大的测量事实 (图 8). 当然, 面内氧缺陷会造成电阻增大, 但是如果第一步能够将面内氧移出, 那么值得怀疑的是顶点氧为什么不能被移除. 前面提到欠掺杂样品的铜氧面内可能有天生的氧缺陷, 因而更合理的解释是第一步在 850 °C 的高温退火, 铜氧面内的天生氧缺陷将被填补, 但同时也引入少许随机分布的顶点氧; 第二步高真空 450 °C 退掉了多余的顶点氧, 从而使样品超导 (见图 9 所示). 在第一步中引入的少许顶点氧会增大样品电阻, 同样可以解释 Krockenberger 等的的数据. 通过检测第一步退火后反铁磁序是增强还是减弱可以验证这两种观点: 移出面内氧会破坏反铁磁序, 而引入顶点氧会增强反铁磁序. 相关的工作正在进行中.

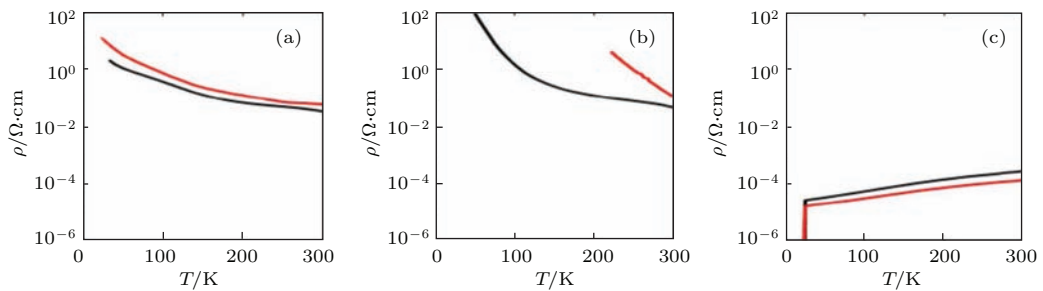


图 8 Krockenberger 等<sup>[33]</sup> 报道的电输运数据和  $c_0$  结果, 从左到右依次为: (a) 对应 as-grown 样品; (b) 对应第一次退火后的样品; (c) 对应第二次退火后的样品<sup>[33]</sup>

Fig. 8. The electric transport data of T'-Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> thin films in cases of (a) as grown, (b) first-step annealing and (c) second-step annealing. The as-grown sample is (a) insulating and the optimally reduced film (after step II) is superconducting (c). The films just after high temperature annealing (first step) are less conductive than the as-grown ones<sup>[33]</sup>.

Jin 等<sup>[84]</sup> 在 STO 基片上制备了 RCCO ( $R = \text{La, Pr}$ ) 超晶格 (即交替生长过掺杂、欠掺杂 RCCO 层), 发现欠掺杂层的  $T_c$  显著增强. 如果欠掺杂样品因为天然的面内氧缺陷而失去超导电性, 那么该

工作中观测到的超导电性增强则不难解释. LCCO 的面内晶格常数几乎不随 Ce 的增加而变化. 在生长超晶格时, 欠掺杂样品生长在面内晶格常数几乎一致而过掺杂样品上, T' 相可以更好地稳固, 进而

有效控制铜氧面内氧缺陷, 使  $T_c$  增高. 这进一步说明超晶格中, 界面作用下的传统一步退火法和单层膜中“保护性的”两步退火法有异曲同工之妙.

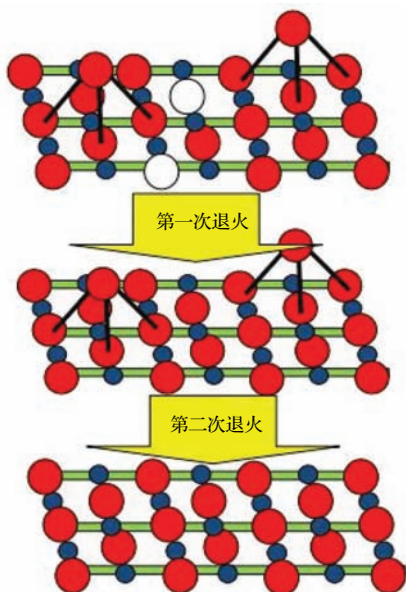


图9 两步退火微观过程示意图, 红色实心球代表氧, 空心代表氧缺陷, 蓝色球代表铜原子

Fig. 9. Schematic and simplified copper-oxygen configurations of the  $\text{CuO}_2$  planes in  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  (square planar coordinated cuprates).

Gozar 等<sup>[85]</sup>在制备欠掺杂与过掺杂 LSCO 双层膜样品时发现, 衬底上先长过掺杂样品后长欠掺杂样品获得的  $T_c$  比反过来要高. 尽管空穴型掺杂铜氧化物的退火环境不同于电子型掺杂体系, 但是因为过掺杂层比较稳定、缺陷较少, 起到稳定欠掺杂层的效果, 进而增强超导电性. 这个问题值得进一步探讨.

电子型掺杂铜氧化物样品制备困难, 尤其是欠掺杂样品的不稳定是一个长期令人困扰的问题. 基于上面的讨论我们可以做个大胆的设想: 欠掺杂电子型铜氧化物样品不稳定是由于铜氧面内氧缺陷所致. 采取传统的一步退火法, 仅仅通过控温和调氧是不够的, 需要考虑如何引入界面稳定  $T'$  相, 如双层膜、超晶格等人工结构; 亦可以通过两步退火来减少面内缺陷, 修复铜氧面缺陷后再移除顶点氧.

总之, 影响退火的因素除了温度、氧压之外, 还有本文提到的应力. 如何综合利用这些因素提高退火的效果值得进一步深入研究. 另一方面, 如果两步退火法获得的电子型掺杂铜氧化物新相图能够得到进一步证实, 将会引发电子型掺杂铜氧化物研

究的又一波热潮.

### 参考文献

- [1] Pomjakushina E 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 120501
- [2] Onnes H K 1911 *Proceedings of the Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam* **14** 113
- [3] Schrieffer J R, Brooks J S, 2007 *Handbook of high-temperature superconductivity* (Springer Science+ Business Media, LLC)
- [4] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B Con. Mat.* **64** 189
- [5] Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J 1987 *Science* **235** 567
- [6] Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, Huang Y Z, Liu J X, Chen G H, Li S L, Guo S Q, He Y Y 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘金湘, 陈庚华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 科学通报 **32** 177]
- [7] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [8] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L209
- [9] Sheng Z Z, Hermann A M 1988 *Nature* **332** 55
- [10] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [11] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4260
- [12] Tokura Y, Takagi H, Uchida S 1989 *Nature* **337** 345
- [13] Armitage N P, Fournier P, Greene R L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2421
- [14] Jin K 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, CAS) (in Chinese) [金魁 2008 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
- [15] Witt T J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1423
- [16] Vanbentum P J M, Hoovers H F C, Vankempen H, Vandeleemput L E C, Denivelle M J M F, Schreurs L W M, Smokers R T M, Teunissen P A A 1988 *Physica C* **153** 1718
- [17] Gammel P L, Polakos P A, Rice C E, Harriott L R, Bishop D J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 2593
- [18] Gough C E, Colclough M S, Forgan E M, Jordan R G, Keene M, Muirhead C M, Rae A I M, Thomas N, Abell J S, Sutton S 1987 *Nature* **326** 855
- [19] Campuzano J C, Ding H, Norman M R, Randeira M, Bellman A F, Mochiku T, Kadowaki K 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14737
- [20] Takigawa M, Hammel P C, Heffner R H, Fisk Z 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7371
- [21] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [22] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969

- [23] Hardy W N, Bonn D A, Morgan D C, Liang R X, Zhang K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3999
- [24] Wright D A, Emerson J P, Woodfield B F, Gordon J E, Fisher R A, Phillips N E 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1550
- [25] Sutherland M, Hawthorn D G, Hill R W, Ronning F, Wakimoto S, Zhang H, Proust C, Boaknin E, Lupien C, Taillefer L, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Gagnon R, Hussey N E, Kimura T, Nohara M, Takagi H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174520
- [26] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [27] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [28] Norman M R 2011 *Science* **332** 196
- [29] Cooper R A, Wang Y, Vignolle B, Lipscombe O J, Hayden S M, Tanabe Y, Adachi T, Koike Y, Nohara M, Takagi H, Proust C, Hussey N E 2009 *Science* **323** 603
- [30] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [31] Butch N P, Jin K, Kirshenbaum K, Greene R L, Paglione J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 8440
- [32] Matsumoto O, Utsuki A, Tsukada A, Yamamoto H, Manabe T, Naito M 2008 *Physica C* **468** 1148
- [33] Krockenberger Y, Irie H, Matsumoto O, Yamagami K, Mitsuhashi M, Tsukada A, Naito M, Yamamoto H 2013 *Sci. Rep.* **3** 02235
- [34] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, Nakamura Y, Uchida S 1995 *Nature* **375** 561
- [35] Taillefer L 2010 *Annu. Rev. Cond. Matter Phys.* **1** 51
- [36] LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Vignolle B, Sutherland M, Ramshaw B J, Levallois J, Daou R, Laliberté F, Cyr-Choinière O, Chang J, Jo Y J, Balicas L, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Proust C, Taillefer L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054506
- [37] da Silva Neto E H, Comin R, He F, Sutarto R, Jiang Y, Greene R L, Sawatzky G A, Damascelli A 2015 *Science* **347** 282
- [38] LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Levallois J, Daou R, Bonnemaïson J B, Hussey N E, Balicas L, Ramshaw B J, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Adachi S, Proust C, Taillefer L 2007 *Nature* **450** 533
- [39] Barisic N, Badoux S, Chan M K, Dorow C, Tabis W, Vignolle B, Yu G, Beard J, Zhao X, Proust C, Greven M 2013 *Nat. Phys.* **9** 761
- [40] Armitage N P, Ronning F, Lu D H, Kim C, Damascelli A, Shen K M, Feng D L, Eisaki H, Shen Z X, Mang P K, Kaneko N, Greven M, Onose Y, Taguchi Y, Tokura Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257001
- [41] Helm T, Kartsovnik M V, Bartkowiak M, Bittner N, Lambacher M, Erb A, Wosnitza J, Gross R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 157002
- [42] Helm T, Kartsovnik M V, Sheikin I, Bartkowiak M, Wolff-Fabris F, Bittner N, Biberacher W, Lambacher M, Erb A, Wosnitza J, Gross R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247002
- [43] Sebastian S E, Harrison N, Balakirev F F, Altarawneh M M, Goddard P A, Liang R X, Bonn D A, Hardy W N, Lonzarich G G 2014 *Nature* **511** 61
- [44] Riggs S C, Vafek O, Kemper J B, Betts J B, Migliori A, Balakirev F F, Hardy W N, Liang R X, Bonn D A, Boebinger G S 2011 *Nat. Phys.* **7** 332
- [45] Jiang W, Mao S, Xi X, Jiang X, Peng J, Venkatesan T, Lobb C, Greene R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1291
- [46] Lin J, Millis A J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214506
- [47] Xiang T, Luo H G, Lu D H, Shen K M, Shen Z X 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014524
- [48] Horio M, Adachi T, Mori Y, Takahashi A, Yoshida T, Suzuki H, Ambolode II L C C, Okazaki K, Ono K, Kumigashira H, Anzai H, Arita M, Namatame H, Taniguchi M, Ootsuki D, Sawada K, Takahashi M, Mizokawa T, Koike Y, Fujimori A 2015 arXiv:1502.03395 cond-mat
- [49] Gurvitch M, Fiory A T 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1337
- [50] Moriya T, Ueda K 2000 *Adv. Phys.* **49** 555
- [51] Rosch A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4945
- [52] Doiron-Leyraud N, Auban-Senzier P, de Cotret S R, Bourbonnais C, Jerome D, Bechgaard K, Taillefer L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214531
- [53] Taillefer L 2010 *Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1* 51
- [54] Zhou W Z, Liang W Y 1999 *Basic Research on High Temperature Superconductivity* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers) [周午纵, 梁维耀 1999 高温超导基础研究 (上海: 上海科学技术出版社)]
- [55] Bringley J F, Trail S S, Scott B A 1990 *J. Solid State Chem.* **86** 310
- [56] Manthiram A, Goodenough J B 1990 *J. Solid State Chem.* **87** 402
- [57] Naito M, Hepp M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L485
- [58] Naito M, Tsukada A, Greibe T, Sato H 2002 *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* **4811** 140
- [59] Takayamamuro-machi E, Uchida Y, Kato K 1990 *Physica C* **165** 147
- [60] Yamada T, Kinoshita K, Shibata H 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L168
- [61] Oka K, Shibata H, Kashiwaya S, Eisaki H 2003 *Physica C* **388** 389
- [62] Manthiram A, Goodenough J B 1991 *J. Solid State Chem.* **92** 231
- [63] Kim J S, Gaskell D R 1993 *Physica. C* **209** 381
- [64] Jiang W, Peng J L, Li Z Y, Greene R L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8151
- [65] Wang Y L, Huang Y, Shan L, Li S L, Dai P C, Ren C, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 094513
- [66] Jiang W, Mao S N, Xi X X, Jiang X G, Peng J L, Venkatesan T, Lobb C J, Greene R L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1291
- [67] Higgins J S, Dagan Y, Barr M C, Weaver B D, Greene R L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104510
- [68] Yu W, Higgins J S, Bach P, Greene R L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020503
- [69] Kang H J, Dai P, Campbell B J, Chupas P J, Rosenkranz S, Lee P L, Huang Q, Li S, Komiya S, Ando Y 2007 *Nature Mater.* **6** 224

- [70] Jin K, Yuan J, Zhao L, Wu H, Qi X, Zhu B, Cao L, Qiu X, Xu B, Duan X, Zhao B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094518
- [71] Roberge G, Charpentier S, Godin-Proulx S, Rauwel P, Truong K D, Fournier P 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 1340
- [72] Xu X Q, Mao S N, Jiang W, Peng J L, Greene R L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 871
- [73] Radaelli P G, Jorgensen J D, Schultz A J, Peng J L, Greene R L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 15322
- [74] Schultz A J, Jorgensen J D, Peng J L, Greene R L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5157
- [75] Rotundu C R, Struzhkin V V, Somayazulu M S, Sino-geikin S, Hemley R J, Greene R L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 024506
- [76] Riou G, Richard P, Jandl S, Poirier M, Fournier P, Nek-vasil V, Barilo S N, Kurnevich L A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024511
- [77] Wang Y L, Huang Y, Shan L, Li S L, Dai P C, Ren C, Wen H H 2009 *Physical Review B* **80** 094513
- [78] Long Y W, Kaneko Y, Ishiwata S, Taguchi Y, Tokura Y 2011 *J. Phys-condens. Mater.* **23** 245601
- [79] Brinkmann M, Rex T, Bach H, Westerholt K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4927
- [80] Kojima K M, Krockenberger Y, Yamauchi I, Miyazaki M, Hiraishi M, Koda A, Kadono R, Kumai R, Yamamoto H, Ikeda A, Naito M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 180508
- [81] Hord R, Luetkens H, Pascua G, Buckow A, Hofmann K, Krockenberger Y, Kurian J, Maeter H, Klauss H H, Pomjakushin V, Suter A, Albert B, Alff L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180508(R)
- [82] Weber C, Haule K, Kotliar G 2010 *Nat. Phys.* **6** 574
- [83] Sawa A, Kawasaki M, Takagi H, Tokura Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 014531
- [84] Jin K, Bach P, Zhang X H, Grupel U, Zohar E, Diamant I, Dagan Y, Smadici S, Abbamonte P, Greene R L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060511
- [85] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I 2008 *Nature* **455** 782

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

# A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors\*

Jia Yan-Li Yang Hua Yuan Jie Yu He-Shan Feng Zhong-Pei Xia Hai-Liang  
Shi Yu-Jun He Ge Hu Wei Long You-Wen Zhu Bei-Yi Jin Kui†

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences,  
Beijing 100190, China)

( Received 11 March 2015; revised manuscript received 6 May 2015 )

## Abstract

The high- $T_c$  copper-oxide superconductors (cuprates) break the limit of superconducting transition temperature predicted by the BCS theory based on electron-phonon coupling, and thus it opens a new chapter in the superconductivity field. According to the valence of substituents, the cuprates could be categorized into electron- and hole-doped types. So far, an enormous number of high- $T_c$  cuprate superconductors have been intensively studied, most of them are hole-doped. In comparison with the hole-doped cuprates, the advantages of electron-doped cuprates (e.g. lower upper critical field, less-debated origin of “pseudogap”, etc.) make this family of compounds more suitable for unveiling the ground states. However, the difficulties in sample syntheses prevent a profound research in last several decades, in which the role of annealing process during sample preparation has been a big challenge. In this review article, a brief comparison between the electron-doped cuprates and the hole-doped counterparts is made from the aspect of electronic phase diagram, so as to point out the necessity of intensive work on the electron-doped cuprates. Since the electronic properties are highly sensitive to the oxygen content of the sample, the annealing process in sample preparation, which varies the oxygen content, turns out to be a key issue in constructing the phase diagram. Meanwhile, the distinction between electron- and hole-doped cuprates is also manifested in their lattice structures. It has been approved that the stability of the superconducting phase of electron-doped cuprates depends on the tolerance factor  $t$  (affected by dopants) doping concentration, temperature, and oxygen position. Yet it is known that the annealing process can vary the oxygen content as well as its position, the details how to adjust oxygen remain unclear. Recently, the experiment on  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  suggests that the oxygen position can be tuned by pressure. And, our new results on  $[\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{SrCoO}_{3-\delta}]_N$  superlattices indicate that more factors, like strain, should be taken into account. In addition, the superconductivity in the parent compounds of electron-doped cuprates has emerged by employing a so-called “protective annealing” process. Compared to the traditional one-step annealing process, this new procedure contains an extra annealing step at higher temperature at partial oxygen pressure. In consideration of the new discoveries, as well as the  $T_c$  enhancement observed in multilayered structures of electron-doped cuprates by traditional annealing, a promising explanation based on the idea of repairing the oxygen defects in copper oxide planes is proposed for the superconductivity in parent compounds. Finally, we expect a comprehensive understanding of the annealing process, especially the factors such as atmosphere, temperature, and strain, which are not only related to the sample quality, but also to a precise phase diagram of the electron-doped cuprates.

**Keywords:** high- $T_c$  film, cuprate superconductor, electron-doped, annealing

**PACS:** 74.78.Bz, 74.72.-h, 74.25.Dw, 81.40.Ef

**DOI:** 10.7498/aps.64.217402

\* Project supported by the National Key Basic Research program of China (Grant No 2015CB921000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No 11474338)

† Corresponding author. E-mail: [kuijin@iphy.ac.cn](mailto:kuijin@iphy.ac.cn)