

$(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 系统的超导电性

赵 勇 夏健生 钱逸泰* 陈祖耀*

曹烈兆 张 酣* 潘国强* 喻道奇

张民健 何振辉 孙式方 杨治平*

张 涛 管惟炎 张其瑞**

(中国科学技术大学物理系, 合肥)

摘 要

本文系统地分析了组份和制备条件(包括热处理温度、时间等)对超导氧化物 $(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 正常态电子输运特性和超导临界温度的影响。在 $x = 0-0.55$ 的组份范围内, 系统经历了从半导体(绝缘体)到金属(超导体)的转变; 随着组份 x 的增大, 超导临界温度 T_c 单调上升。结合物相分析的结果, 对该系统的高温超导电性机制和正常态输运特性作了讨论。

一、引 言

在目前的高临界温度超导体研究中, 超导氧化物体系 $\text{Ba}(\text{Sr})-\text{Y}(\text{La})-\text{Cu}-\text{O}$ 最受人们关注。据报道, $\text{Ba}-\text{Y}-\text{Cu}-\text{O}$ 系统的超导临界温度已达 93K 以上^[1,2]。 $\text{Ba}(\text{Sr})-\text{Y}(\text{La})-\text{Cu}-\text{O}$ 系统不仅因其丰富多采的物理特性为基础研究提出了许多新的研究课题, 而且它将具有重大的应用价值。若干理论模型已被提出, 用以解释氧化物超导体中高温超导电性的起源。能带结构计算的结果表明^[3], 具有层状钙钛矿结构的 LaBaCuO , LaSrCuO 系统, 由于 Cu 的 3d 轨道与 O 的 2p 轨道强烈杂化, 使得铜氧八面体层形成导带; 呼吸模与导带在 Fermi 面的强烈耦合使系统具有极强的电子-声子相互作用。强烈的电声子相互作用, 加之氧原子振动的高频特性是该系统高温超导电性的重要因素。基于 La_2CuO_4 的准二维特性, Anderson^[4] 提出了二维系统的共振键价态理论。这个基于反铁磁相互作用上的理论模型, 预示着在氧化物系统中可能存在着新的超导电性机制。除此以外, 其他超导机制, 诸如负 U 中心增强 T_c 机制^[5]、双极化子机制^[6]等也都有助于认识氧化物系统中的高温超导电性。然而, 目前更需要有大量的实验数据, 阐明组成、结构和性能之间的关联。它既可以对有关理论作检验, 同时也能为提高氧化物超导体的临界温度寻找新的途径。

本文通过超导临界温度 T_c , $R(T)$ 和交流磁化率的测量, 并结合物相分析的结果, 系统地研究了影响 $(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 系统的超导态、正常态性质的几个重要因素, 特别着重揭示了 T_c 对组份 x 的依赖关系。结果表明, 除样品制备过程中的热处理温度、时间和气氛外, Ba

本文 1987 年 4 月 10 日收到, 1987 年 6 月 16 日收到修改稿。

* 中国科学技术大学应用化学系。

** 中国高等技术科学中心, 北京。

的含量对其超导临界温度有很大的影响,文中还就超导电性机制和正常态的特性作了讨论。

二、实验方法和结果

1. 样品制备和测量方法

采用陶瓷法工艺在 $x=0-0.55$ 的宽广组份范围内制备了一系列样品,其名义组份为 $(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 。在样品制备中,将试剂 BaCO_3 (分析纯)、 Y_2O_3 (99.999%) 和 CuO (光谱纯)按原子比例 $\text{Ba}:\text{Y}:\text{Cu} = x:(1-x):1$ 称量、混合,经充分研磨后置于马福炉内在空气中预烧,预烧温度为 900°C 。由于对不同组份(指 Ba 含量)的样品,为得到最高超导临界温度所需要的热处理温度和时间均不相同。因此,各种不同组份的样品,每种所取的热处理温度和时间条件均在近 20 种以上。热处理的温度范围为 $900-1150^\circ\text{C}$,时间为 4—8h。热处理过程均在空气中进行。

$R(T)$ 测量采用标准的直流四端引线法,所用的数字电压表灵敏度为 $1 \times 10^{-8}\text{V}$ 。用经过标定的 Ge 电阻温度计测量样品所处的温度。利用互感法测量样品的交流磁化率,互感电桥的灵敏度优于 $10^{-2}\mu\text{H}$ 。采用校正过的铜-康铜热电偶和碳电阻温度计同时检测样品的温度。

2. 电阻温度关系和超导电性

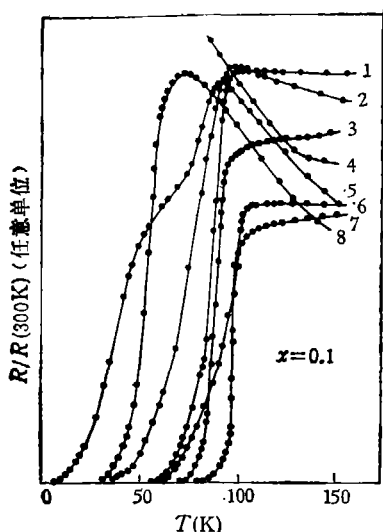
对于组份 $x=0.1$ 的一组样品,其电阻-温度关系测量结果的典型曲线如图 1 所示(为使曲线清晰起见,各曲线纵坐标皆按不同比例放大)。从图 1 中可见,对于 900°C 下热处理 30min 的样品,其电阻-温度关系呈典型的半导体行为(见图 1 中曲线 4),而热处理温度为 950°C ,时间 4h 下制得的样品却表现为典型的超导体行为(见图 1 中曲线 7);就具有超导电性的样品而言,由于热处理温度和时间不同,其正常态的电阻温度系数可以是正的(即金属型),也可以是负的(半导体型),相应的超导临界参量 $T_c(\rho=0)$ 和 $T_c(\text{mid})$ 也有很大差别(见表 1)。就我们所取的二十几种制备条件而言, $T_c(\text{mid})$ 的最大值为 90K (见图 1 中曲线 1),最小值为 30K (见图 1 中曲线 5); $T_c(\rho=0)$ 的最大值为 72K ,最小值为 5K 。可见样品的超导电性和正常态电子输运特性均对制备条件十分敏感。

表 1 不同制备条件下, $(\text{Ba}_{0.1}\text{Y}_{0.9})\text{CuO}_{3-y}$ 的超导临界温度和零电阻温度的典型值

热处理温度 ($^\circ\text{C}$)	930	940		950		970	980
热处理时间 (h)	5	5	8	4	5	8	6
$T_c(\text{mid})$ (K)	50	65	44	90	82	81	85.5
$T_c(\rho=0)$ (K)	29	30	5	72	68	58	56.1

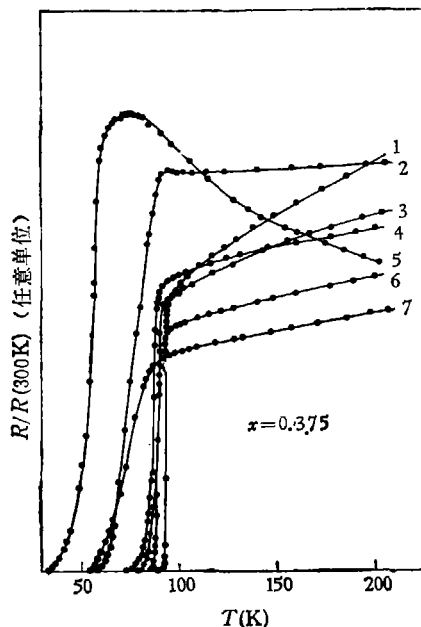
我们可以看到:对于给定的组份,存在着一最佳的制备条件,在该条件下制备的样品具有最佳的超导临界参量。任何对最佳条件的偏离(包括温度、时间和气氛的偏离)都将在不同程度上导致超导电性能的降低,甚至完全丧失。就含 Ba 量 $x=0.1$ 而言,其最佳制备条件为:温度 950°C ,时间 4h。当热处理温度高于最佳温度时,样品正常态的电阻温度系数变小,甚至接近于零,相应的超导态则表现为:临界温度下降,转变宽度增大;当热处理温度低于最佳值时,样品正常态的电阻温度系数也逐渐变小,且往往呈现负的电阻温度系数,对应的超导态也表现为临界温度大幅度下降,甚至完全不超导而呈现出典型的半导体行为。

对于其它含 Ba 量的样品,制备条件对其正常态、超导态电子输运性质的影响同样遵从与

图1 $\text{Ba}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{CuO}_{3-y}$ 的 $R(T)/R(300\text{K})$ 曲线

(各曲线对应的热处理条件为:

1—980℃, 6h; 2—940℃, 5h; 3—950℃, 5h;
4—900℃, 0.5h, 5—940℃, 8h; 6—970℃,
8h; 7—950℃, 4h; 8—930℃, 5h)

图2 $\text{Ba}_{0.9}\text{Y}_{0.625}\text{CuO}_{3-y}$ 的 $R(T)/R(300\text{K})$ 曲线

(各曲线对应的制备条件为:

1—1100℃, 4h; 2—980℃, 8h; 3—1000℃,
5h; 4—1100℃, 8h; 5—950℃, 16h; 6—
1110℃, 8h; 7—1080℃, 8h)

上述相类似的规律。对于 $x = 0.375$ 的二十几种制备条件下获得的样品,典型的实验曲线如图2所示(图中各曲线的纵坐标取不同的比例),其中 $T_c(\text{mid})$ 最大值为 93K(见图2中曲线1),最小值为 55K(见图2中曲线2); $T_c(\rho = 0)$ 的最大值为 91K,最小值为 31K。在该组份下,其最佳制备条件为:温度 1100℃,时间 4h。当热处理温度偏离最佳值时,其正常态和超导态性质皆发生明显变化,并且其变化的规律与 $x = 0.1$ 时的情形相似。

为了研究组份对超导临界温度的影响,我们研究了各种组份在相应的最佳制备条件下的 $T_c(\text{mid})$ 值随含 Ba 量 x 的变化规律,其结果如图3所示。从图中可见,在组份处在 $0.005 \leq x \leq 0.55$ 范围内的样品,其超导临界温度均在 90K 附近,仔细地比较还可发现,随着含 Ba 量的增加,其超导临界温度 $T_c(\text{mid})$ 基本上呈单调上升的趋势。在 $x = 0.075$ 附近的几点,其 $T_c(\text{mid})$ 值略有下降,这有可能是还未真正达到该组份下的最佳值所致。图3中几个典型组份的超导临界温度为: $x = 0.005$, $T_c(\text{mid}) = 89\text{K}$; $x = 0.01$, $T_c(\text{mid}) = 91\text{K}$; $x = 0.1$, $T_c(\text{mid}) = 90\text{K}$; $x = 0.375$, $T_c(\text{mid}) = 93\text{K}$; $x = 0.55$, $T_c(\text{mid}) = 96\text{K}$ 。由于图3中的各点均取自该组份下最佳制备条件所对应的 $T_c(\text{mid})$ 值,因此它基本上独立地反映了组份对 $T_c(\text{mid})$ 的影响,并且从上述结果中可以看出, Ba 含量的高低对 $(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 系统的超导临界温度具有较大的影响。

由于最佳制备条件随组份而异,因此有必要弄清其中的变化规律。图4中给出了最佳热处理温度 T_a 随组份 x 的变化关系(以热处理时间 5h 为准)。从图4中可见,随着组份 x 的

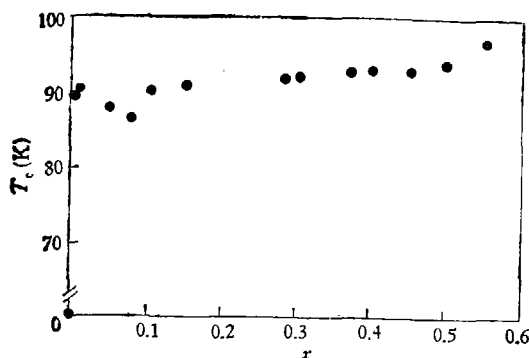


图 3 最佳制备条件下的 $T_c(\text{mid})$ 对组分 x 的依赖关系

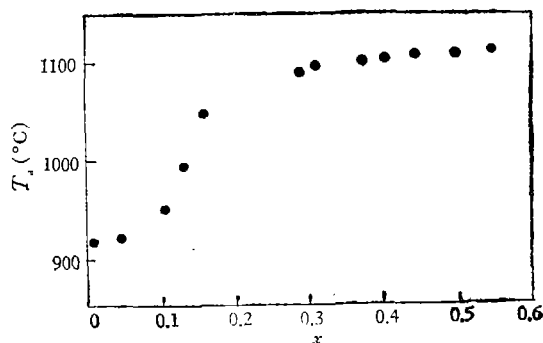


图 4 最佳热处理温度 T_a 随组分 x 的变化曲线

增加,最佳热处理温度也不断提高并很快趋近于饱和,达到饱和的温度为 1100°C 。

在最佳条件下制备的样品,其交流磁化率测量结果表明,样品在相应于电阻发生急剧变化的温区内表现出明显的抗磁性(图 5)。图 5 中所示磁化率的急剧变化表明,样品具有较好的均匀性。

特别值得指出的是,对于 $x=0$ 的组份,即对二元氧化物 YCuO_{3-y} 系统,在广阔的制备条件范围内 ($800-1150^\circ\text{C}$, $1-8\text{h}$) 获得的样品均为绝缘体或半导体,而含 Ba 量为 $x=0.005$ 和 $x=0.01$ 的样品均为高温超导体,超导临界温度 $T_c(\text{mid})$ 分别为 89K 和 91K 。交流磁化率测量结果也表明(见图 5), $x=0.01$ 的样品,其抗磁磁化率信号与同体积下其它组份样品的抗磁信号大小相近。这充分表明, Ba 的有无及含量的大小决定了系统是超导的或非超导的,即组份的变化导致 $(\text{Ba}_x\text{Y}_{1-x})\text{CuO}_{3-y}$ 系统在 $x=0$ 附近发生了从绝缘体(半导体)到超导体的(金属)转变。

3. 物相分析

从上述结果可以看到,由于 Ba 含量的不同,样品的正常态特性、超导电性以及最佳制备条件均有所差别。特别是不含 Ba 的样品和含 Ba 量极低的样品 ($x=0.01$) 与含 Ba 量较高的样品 ($x=0.55$),其差别更为明显。为了弄清这种差别的根源,我们对几个典型样品进行了物相分析。

X 射线衍射分析表明,对含 Ba 量 $x=0$ 的样品,其主相为 K_2NiF_6 型结构和 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 型结构,由于 $x=0$ 时的样品是非超导的,可见在 Y-Ba-Cu-O 系统中,不含 Ba 的 K_2NiF_6 型结构和 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 型结构是非超导相。对 $x=0.3$ 和 0.55 的组份,样品中包含有多相,除了 K_2NiF_6 型结构和 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ 外,还有 Y_2BaCuO_5 和大量的 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 。最近,几个研究小组皆辩明^[7-8], $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 是超导相,超导临界温度为 91K 。该相是一种不同于 K_2NiF_6 型的畸变钙钛矿结构,其中 Y 和 Ba 在三层超点阵结构中沿 c 轴方向作有序排列,而不是以无序的

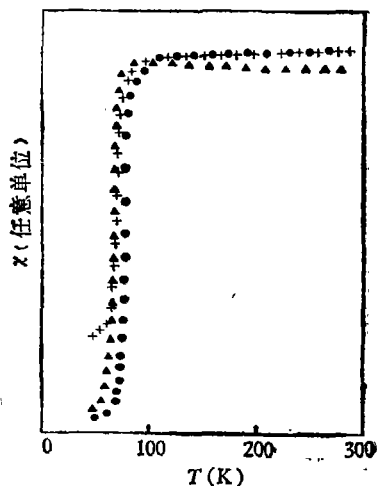


图 5 交流磁化率 $\chi'' \sim T$ 关系
(+— $x=0.01$, Δ — $x=0.1$,
 $\bullet$ — $x=0.4$)

固溶状态占居等同的格点;在 Y-O 平面上,氧原子全部丧失,并且夹在两个 Ba-O 层间的 Cu-O 平面中也有大量的氧空位。在我们的样品中,当含 Ba 量大于 0.2 时,处于最佳制备条件下的样品往往具有较多的 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 相,这表明,在这些样品中, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 是大块超导电性的来源。然而,与单相 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 相比,多相样品往往具有更高的 $T_c(\text{mid})$ 值,这也许表明,相界之间的相互作用有利于产生更高温度的超导电性。特别值得提出的是,对含 Ba 量极微的样品,例如 $x = 0.01$ 或 $x = 0.005$, X 射线衍射图谱中主要是 Y_2BaCuO_5 型结构,几乎看不到 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$ 相的痕迹,但大量的实验数据表明,此时样品仍具有较高的超导临界温度和很强的抗磁性,这意味着在低 Ba 组份,可能存在着新的超导相。Siegrist 等人^[6]的研究结果表明, Y_2BaCuO_5 相是非超导的。就我们的样品而言,极低的 Ba 含量也不足以形成大量的 BaY_2CuO_5 相,因此,所观察到的 Y_2BaCuO_5 型结构很可能是某种以 Ba 为杂质的相,它具有高温超导电性。当然,目前的数据还不足以给出肯定的结论。但从上述结果不难看出 Ba 原子在决定该系统超导电性的作用。

三、讨 论

上述实验结果表明, $x = 0$ 的二氧化物 YCuO_3 , 是半导体或绝缘体。X 射线衍射分析结果显示样品内主要是 $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, Y_2CuO_4 等相。根据 Mattheiss^[3] 对 La_2CuO_4 的理论计算,我们认为不含 Ba 的 Y-Cu-O 是一个具有很强的电声子相互作用的系统,强烈的电声子耦合使得 Fermi 面产生 Peierls 失稳,从而在 Fermi 面上形成电荷密度波能隙。因此该系统只可能呈绝缘体或半导体行为。

Ba 的作用就在于改变系统的 Fermi 面构造和 Fermi 能,使得电荷密度波能隙得到抑制。因此一定量的 Ba 就可以使系统由半导体(或绝缘体)转变成超导体,即导致系统在 $x = 0$ 附近发生从半导体(绝缘体)到超导体(金属)的转变。

然而,在给定的名义组份下,不同的热处理条件会使物理特性有很大的差别。最佳的制备条件应使得系统的电子结构满足如下情况:使 Fermi 面的尽可能多的部分参入形成超导能隙。当偏离最佳条件时,或只有极少许的 Ba 参入形成超导相,并且所形成的超导相的 Fermi 面上仍有相当的部分保留着以形成电荷密度波能隙,因此系统在低温下存在着超导能隙与电荷密度波能隙的共存与竞争,正常态的电子输运特性往往呈半导体特性;或氧缺位偏离最佳组成,使电声子相互作用减弱,此时正常态的电阻温度系数减小并趋近于零。另一方面,根据最近 Mattheiss 等人^[9]对单相超导体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的能带计算结果, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的能带具有很强的准一、准二维特性,并由此导致电荷密度波之间的竞争,这种电荷密度波间的竞争,类似一种“掺杂”效应,它使得该系统的金属性结构在接近声子软化不稳定性的附近仍得以保持。也许正是这种特性,使得 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系统比 K_2NiF_4 型结构的 Ba-La-Cu-O 具有更高的 T_c 值。然而,这种“自掺杂”效应受氧缺陷的支配,因此,样品的性质对制备条件较为敏感。这与我们的实验观察是相符合的。

从上述分析看来,强烈的电声子相互作用加之氧原子振动的高频性是导致 Y-Ba-Cu-O 系统高温超导电性的主要因素,我们在 Raman 散射实验中观察到的光频支振动模^[10]也许正是氧原子高频振动的反映。

另外,XPS 光电子能谱的测量结果表明,对于具有较高 T_c 的样品,其 Fermi 面上的电

子态密度 $N(E_F)$ 明显地高于那些 T_c 较低的样品。从结构分析结果可知, 较高 T_c 的样品往往含有较多的超导相, 由此可见, 在 $\text{Ba}-\text{Y}-\text{Cu}-\text{O}$ 系统中, 较高的超导临界温度很可能是与较高的电子态密度 $N(E_F)$ 相联系的。

作者感谢温元凯、蒲国刚、周贵恩、王昌燧、黄允兰以及低温车间的全体工作人员对本实验工作给予的大力支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. L., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., Chu, C. W., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [2] 张其瑞、钱逸泰、陈祖耀、管惟炎、赵勇、张酣、夏健生、潘国强、曹烈兆、陈兆甲、阮跃钟、周贵恩、张民健、喻道奇、何振辉、杨治平, 低温物理学报, **9**(1987), 85.
- [3] Mattheiss, L. F., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1028.
- [4] Anderson, P. W., *Science*, **235**(1987), 1196.
- [5] Schuttler, H. B., Jarrel, M., Scalapion, D. J., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1147.
- [6] Hiroshi Kamimuar, *J. Jpn. Appl. Phys.*, **26**(1987), L627.
- [7] Cava, R. J., Barlogg, B., van Dover, R. B., Murphy, D. W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J. P., Rietman, E. A., Zahurak, S., Espinosa, G. P., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1676.
- [8] Siegrist, T., Sunshine, S., Murphy, D. W., Cava, R. J., Zahurak, S. M., *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7137.
- [9] Mattheiss, L. F., Hamann, D. R. (Submitted to Solid State Commun.).
- [10] Yu Daoqi, Fang Rongchuan, Zhang Qirui, Zhao Yong, He Zhenhui, Zhang Minjian, Xu Cuenyi, Zhang Han, Chen Zuyao, Qian Yitai (Submitted to Solid State Commun.).