液氮温区的新氧化物超导体

赵忠贤　陈立泉　杨乾声　黄玉珍　陈赓华　唐汝明
刘贵荣　倪泳明　崔长庚　陈　烈　王连忠　郭树权
李山林　毕建清　王昌庆
（中国科学院物理研究所，北京）

一、引　言

Bednorz 和 Müller 发现在 Ba-La-Cu-O 体系中可能存在 30—35K 的超导电性[1]，这一发现激起了人们对寻求有关化合物超导体的强烈兴趣，具有更高转变温度的新体系一个接一个地被发现．在 $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ 中 M = Ba, Sr, Ca 及 $0.1<x<0.3$，大块超导电性已被确认[2,3]，对于单相样品 T_c 为 40K[4]，而对于多相材料则为 48.6K[5]．一个更高的值，T_c = 52K 则是在流体静压下得到的[6]．最近，90K 以上的超导体由 Chu 等[7]公布．本文作者紧接着宣布在 Ba-Y-Cu 氧化物系统中发现 T_c（转变中点温度）为 92.8K 的超导电性[8]．Y-M-Cu-O 的多相体系已被制备出来，其中 M = Ca, Ba, Sr，对于 M = Ba，转变中点温度 T_c = 91K 的结果也有报道[9]．基于 Ba-Y-Cu-O 系统，我们制备了超导的四元氧化物系统 Ba-Y-M-Cu-O，其中 M = Dy，Lu．交流磁化率和电阻测量表明，其起始转变温度 T_c 在 90K 以上．同时，我们也发现了 Ba-Lu-Cu 氧化物系统和它的四元系 Ba-Lu-A-Cu-O（A = Dy, La, Y）的超导电性．几乎对所有样品，起始转变温度均在 90K 以上．三个其它的超导氧化物体系 Ba-Yb-Cu-O，Ba-Er-Cu-O 和 Ba-Eu-Cu-O 也已被观察到抗磁性，其起始转变温度分别为 90K、70K 和 40K．

二、样品制备和实验结果

样品用光谱纯的 Y、Ba、La、Dy、Lu、Ho、Yb、Er、Eu 和 Cu 的氧化物、碳酸盐或硝酸盐为原料，在 130℃—150℃ 做干燥处理后，按比例精确秤量、磨匀和充分混合，置于管式炉内加热，在 400℃ 恒温 4h 后冷却至室温．把热处理过的粉末混合物用玛瑙研钵磨细，再在 1000℃ 烧结 3—6h，然后随炉冷却．

电阻测量采用标准的四端引线方法，用铟将金丝压在矩形样品上，作测量引线．样品从烧结的块状样品上切下，进行电阻测量和交流磁化率测量．用 Pt 电阻温度计测温，温度计用标准温度计标定，准确到 ±0.1K．

图 1-3 给出 Ba-Lu-Cu 氧化物的实验结果．在 110K 以上电阻温度关系呈线性，约在 100K 处，电阻下降明显偏离线性行为，电阻转变中点温度为 90K，转变宽度（10%—90%）为 3K．电流密度为 0.4mA/cm² 时，温度降到 83K，样品电阻为零，（测量样品电压的仪器分辨率

本文 1987 年 3 月 27 日收到．

为 20nV). 电流密度在 40mA/cm² 以下变化，对电阻转变曲线无明显影响，意味着样品超导相的大块性质. 在 40K，临界电流密度超过 6A/cm².

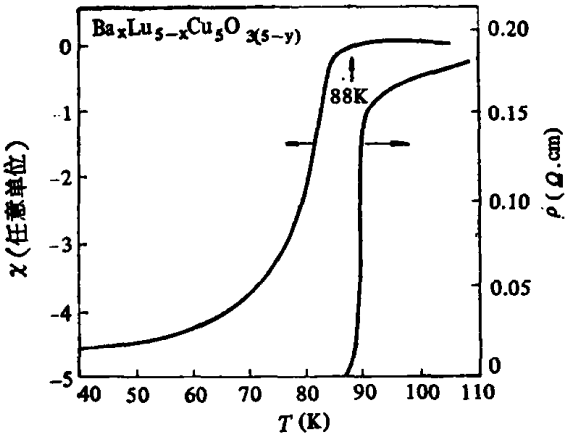


图 1 $Ba_xLu_{5-x}Cu_5O_{3(5-y)}$ 系统的交流磁化率和电阻率与温度的关系
电流密度为 0.4mA/cm²

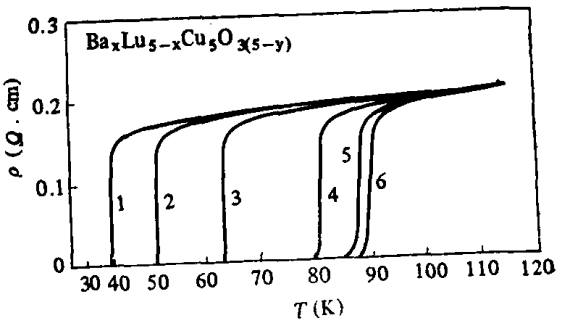


图 2 $Ba_xLu_{5-x}Cu_5O_{3(5-y)}$ 系统在不同电流密度 j_i 时的电阻率与温度的关系
1. $j_1 = 6A/cm^2$; 2. $j_2 = 5.3A/cm^2$; 3. $j_3 = 4.25A/cm^2$; 4. $j_4 = 2.35A/cm^2$; 5. $j_5 = 1A/cm^2$; 6. $j_6 \leqslant 0.04A/cm^2$

交流磁化率用通常的互感电桥测量，测量参数与文献[8]中选取的相同. 样品出现抗磁磁化率的温度在 88K，抗磁性明显增加的温度为 84K. 很宽的转变宽度表明超导相分布不均匀. 与样品同体积的纯Pb样品的抗磁信号比较，可近似算出样品中超导相所占的比例. 在 77K 时超导相约占整个样品的 45%.

高场下电阻率测量有可能确定起始转变温度，但该体系超导体的临界场太高，以至用到 7T 磁场，还不能确定起始转变温度. 图 3 给出磁场直到 7T 的电阻温度曲线. 在 7T 场下，虽然转变中点温度 T_c 有所下降，但在 60K 以下仍能达到零电阻，表明样品有大块性质.

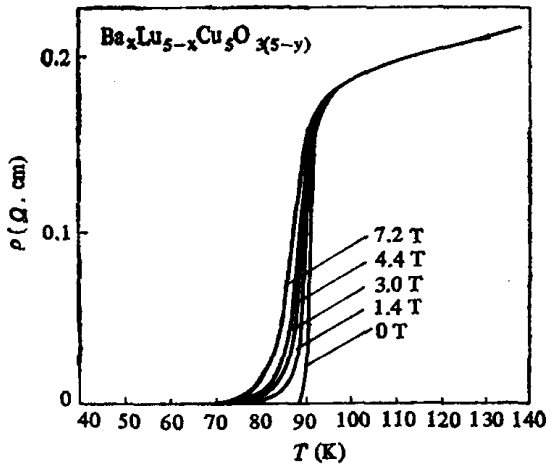


图 3 $Ba_xLu_{5-x}Cu_5O_{3(5-y)}$ 系统在不同磁场下的电阻率与温度的关系

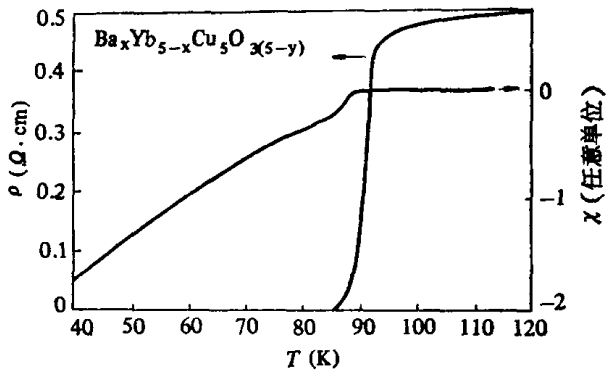


图 4 $Ba_xYb_{5-x}Cu_5O_{3(5-y)}$ 系统的电阻率和交流磁化率与温度的关系

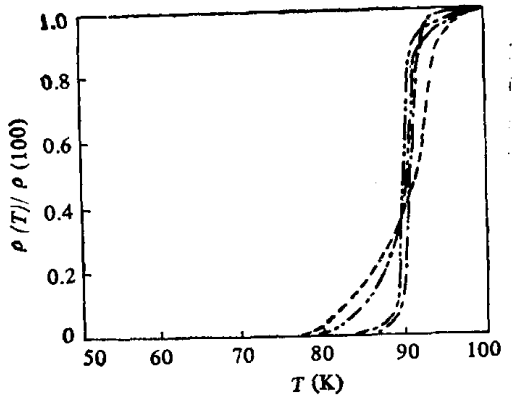


图 5　Ba-Y-Dy-Cu-O 和 Ba-Lu-Y(Dy,La)-Cu-O 系统的电阻转变

—··— Ba-La-Lu-Cu-O;　—·— Ba-Lu-Dy-Cu-O;
—··— Ba-Y-Lu-Cu-O;　···· Ba-Y-Dy-Cu-O

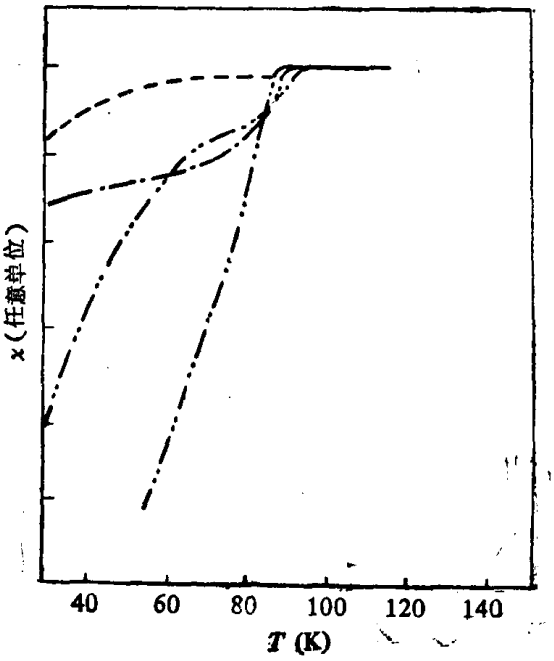


图 6　上图所示系统的交流磁化率与温度的关系

···· Ba-La-Lu-Cu-O;　—·— Ba-Y-Dy-Cu-O;
—··— Ba-Y-Lu-Cu-O;　—·—Ba-Lu-Dy-Cu-O

Ba-Yb(Er,Eu)-Cu 氧化物材料中也观察到超导性. 对于 Ba-Yb-Cu-O 的数据(图 4),除了在细节上与 Ba-Lu-Cu-O 体系略有差异外,基本相似. 含 Yb 的系统抗磁信号比含 Lu 的系统小很多,电阻转变宽度略宽,这意味着 77K 处 Ba-Yb-Cu-O 样品的超导相可能含细丝结构.

图 5 给出新的四元超导材料 Y-Ba-Dy-Cu-O 以及 Ba-Lu-M-Cu-O 其中 M = Y,Dy,La)的电阻率与温度的关系.

图 6 给出该系统的交流磁化率随温度的变化,电阻转变中点都在 90K 附近,磁转变的起始点温度为 89K.

我们还采用同样的工艺制备了 $Ba_xY_{5-x-\delta}Ho_\delta Cu_5O_{5(3-y)}$ 氧化物,其中 $0.1<\delta<0.3$. 在交流磁化率测量中的抗磁变化和电阻急剧下降的现象都发生在 90K 附近 (见图 7). 但还没有观察到它的完全的电阻转变.

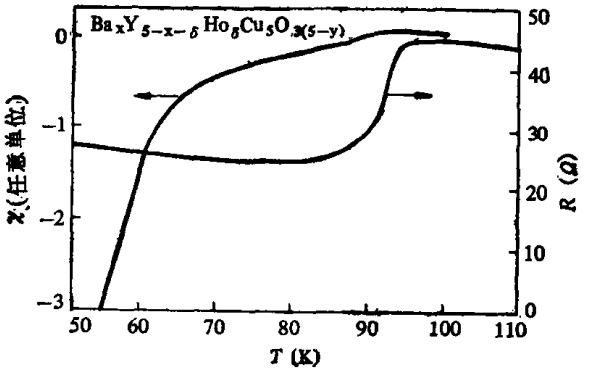


图 7　一个 $Ba_xY_{5-x-\delta}Ho_\delta Cu_5O_{5(5-y)}$ 样品 $(0.1<\delta<0.3)$的电阻随温度的改变
交流磁化率曲线显示出在 92K 以下的抗磁行为

本文给出了六种新的氧化物超导体系统，它们的转变温度均在液氮温区以上，其中有些样品表现出大块的性质。

致谢：感谢金铎和沈电洪同志对本工作的支持和提出许多有益的建议.

参 考 文 献

[1] Bednorz, J. G. and Müller, K. A., *Z. Phys.*, **B64**(1986), 189.
[2] Kishio, K., Kitazawa, K., Kanbe, S., Yasuda, I., Sugii, N., Takugi, H., Uchida, S., Fueki, K. and Tanuka, S., *Chem. Lett.* (Submitted).
[3] Cave, R. J., van Dover, R. B., Batlogg, B., Rietman, E. A., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 408.
[4] Tarascon, J. M., Greene, L. H., McKinnon, W. R., Hull, G. W. and Geballe, T. H., *Science* (in press).
[5] 赵忠贤、陈立泉、崔长庚等，科学通报，**32**(1987)，3：177.
[6] Chu, C. W., Hor, P. H., Meng, R L., Gao, L. and Huang, H., *Science*, **235**(1987), 567.
[7] New York Times, 16 Feb. 1987, p g1.
[8] 赵忠贤、陈立泉、杨乾声等，科学通报，**32**(1987)，6：412.
[9] Tarascon, J. M., Greene, L. H., McKinnon, W. R. and Hull, G. W., *Phys. Rev. Lett.* (Submitted).