



体系的超导电性*

许祝安 欧阳松¹⁾ 方明虎 王劲松 张仕勇²⁾ 沈敏 张其瑞

浙江大学物理系, 杭州 310027

1991年9月9日收到

本文报道,通过对 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Ni$) 体系样品的晶体结构、氧含量、正常态电阻率与温度的关系,以及超导转变温度等测量,并与 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Ni$) 体系进行比较,发现 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 显著地高于相应 x 值的 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系,而 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系则相反, T_c 低于仅 Ni 替代的体系,表明 Ca 和 Fe 同时替代时两者引起的载流子浓度 (n_H) 变化相互补偿,抑制了仅 Fe 替代时引起的 n_H 和 T_c 急剧下降;而作 Ca 和 Ni 同时替代时主要的不是两者引起载流子浓度变化的相互补偿, Ca 和 Ni 替代效应之间的关联较弱. 作者认为,对 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系属于 CuO_2 平面外的元素替代,这时载流子浓度是决定 T_c 的主要因素;而对 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系,由于 Ni^{2+} 离子主要占据 $Cu(II)$ 位,它导致磁拆对效应, Ni^{2+} 离子的拆对效应是引起 T_c 下降的直接原因.

PACC: 7410; 7470V

一、引言

有关 123 相 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 中元素替代效应的大量实验结果^[1-4]表明,当对 $Cu-O$ 平面以外的元素作部分替代时,体系的载流子浓度 n_H 与超导电性直接关联. Co, Fe 等正 3 价离子部分地替代 $Cu(I)$, 或 Nd 和 La 等 La 系正 3 价离子部分地替代 Ba 时,载流子浓度随替代量的增加而迅速减小,同时 T_c 也下降,体系逐渐从超导体变成不超导的半导体(绝缘体). 正 2 价 Ca 离子部分地替代 Y 可以在体系中引入空穴,从而增加载流子浓度^[5-7]. 当载流子浓度较小时,体系的 T_c 先随 n_H 增加而上升,达到一个最佳值之后,由于过量的载流子 T_c 反而下降^[1,4].

当 Zn, Ni 等正 2 价离子部分地替代 $Cu-O$ 平面中的 $Cu(II)$ 时,体系的载流子浓度变化较小,有的甚至稍有增加,但 T_c 的下降却往往比在 Y 位、Ba 位和 $Cu(I)$ 位的替代还要迅速^[2,3]. 由于 $Cu-O$ 平面直接影响超导电性,因此人们提出用杂质离子的拆对效应来解释 Zn, Ni 等离子引起 T_c 的剧烈降低^[8]. 可见,发生在 $Cu-O$ 平面以内和 $Cu-O$ 平面以外的元素替代效应机制是互不相同的,前者是杂质离子的拆对效应破坏

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 江西省吉安师范专科学校,吉安 343009.

2) 浙江大学化学系,杭州 310027.

超导电性,后者是载流子浓度的变化决定了 T_c 的变化。

本文报道 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M = Fe, Ni$) 体系中不同位置的元素替代之间的相互补偿效应,及其对超导电性的影响。在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中 Fe 替代导致载流子浓度减小,而 Ca 替代则使载流子浓度增加,两者相互补偿,将使 n_H 和 T_c 的下降变得缓慢,甚至有所提高。在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系中 Ni 替代不会明显影响载流子浓度,仅产生对超导电子对的拆对效应。同时以 Ca 和 Ni 分别替代 Y 和 Cu(II),既调节载流子浓度又引入拆对效应,从而可以判别在该体系中何者对 T_c 的作用占据更主导的地位。作者发现,在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中, Ca 替代与 Fe 替代确实相互起了补偿作用,抑制了载流子浓度和 T_c 的急剧下降,使得 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 显著地高于只有 Fe 替代的 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系,进一步地证实了 T_c 与载流子浓度 n_H 之间的直接关联。而 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 则略低于同一 x 值的 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系,说明 Ca 替代与 Ni 替代之间没有相互补偿,且 Ni 离子的拆对效应要比载流子浓度对 T_c 的影响更重要。实验结果表明, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 和 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系代表了两种不同的元素替代效应机制,前者载流子浓度的作用占主导地位,而后者则以磁拆对效应占主导作用。

二、实验方法

采用固相反应法制备了 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M = Fe, Ni, 0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品。把适量的 $Y_2O_3, BaCO_3, CaO, CuO, Fe_2O_3$ 和 NiO 分析纯粉末充分混合后在 900—920°C (按组分变化适当地调节烧结温度) 空气中预烧 24h, 取出重新研磨, 压片, 再于 930—950°C 空气中烧结 24h, 然后随炉冷却至室温。

使用配有 $Cu(K\alpha)$ 靶的 D/Max-RA 型转靶 X 射线衍射仪作室温 X 射线衍射。采用直流四引线法测量正常态电阻率-温度关系。采用互感法测量交流磁化率。超导转变温度 T_c 定义为电阻转变的中点温度或交流磁化率转变的起始温度。采用碘滴定方法测定氧化量 y 和每个 $[Cu-O]^{p+}$ 所带的平均电荷 P 。

三、实验结果与讨论

1. $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) 体系 6 个样品的室温 X 射线衍射结果表明, 它们均为单相的 123 相化合物, 说明 Ca 和 Fe 已分别进入 Y 位和 Cu 位的晶格。表 1 列出了该体系的晶格常数、氧含量 y 、超导临界温度 T_c 、正常态电阻率 ρ_{100K} 和每个 Cu-O 平面中可迁移的空穴数 P_{1h} (采用 Tokura 等人^[7]提出的化学方法计算得到) 等物理参数。

图 1 给出晶格常数 a, b 和 c 随替代量 x 的变化曲线。从图 1 中可以看到随着 x 增加, a 和 b 值逐渐相互接近, 而 c 值单调地增加。约在 $x = 0.10$ 处体系从正交结构转变到四方结构, 这正是 Fe 替代 Cu(I) 后所具有的效应。表 1 也给出表征正交扭曲程度的

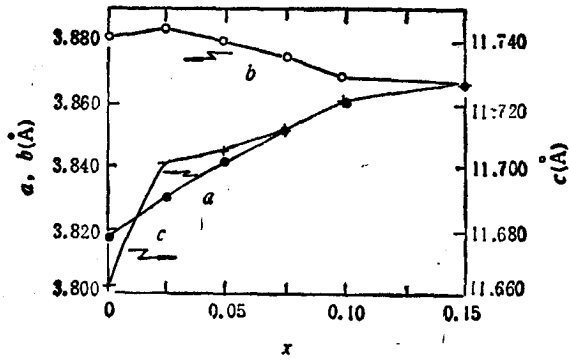


图1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ 体系的晶格常数 a, b 和 c 随 x 的变化

表1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ 体系的物理参数

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	$7-\delta$	T_c (K)	P_{sh}	$\rho(100K)$ ($m\Omega \cdot cm$)
0	3.818	3.882	11.662	1.017	6.96	91.8	0.23	0.67
0.025	3.831	3.884	11.701	1.014	/	89.5	/	1.18
0.05	3.843	3.880	11.705	1.010	6.96	85.1	0.205	1.37
0.075	3.852	3.875	11.712	1.006	6.96	80.4	0.193	1.68
0.10	3.861	3.869	11.721	1.002	6.96	74.2	0.180	1.61
0.15	3.867	3.867	11.727	1.000	6.85	71.3	0.10	1.56

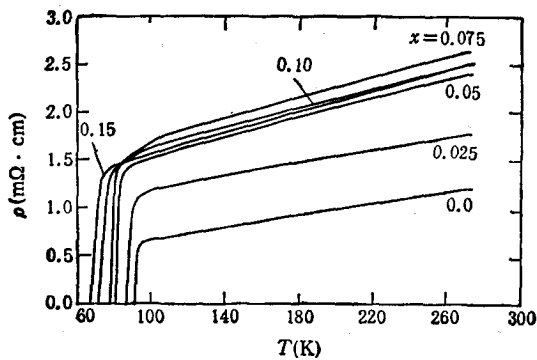


图2 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ 体系的电阻率-温度关系曲线

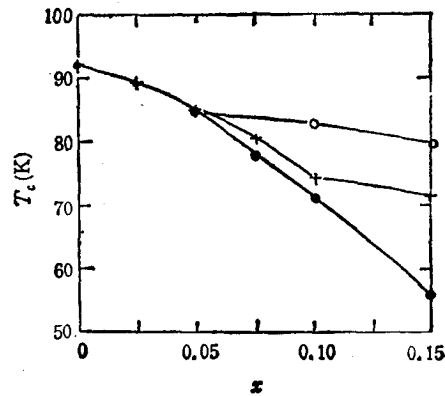


图3 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-s}$ (O), $YBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ (●) 和 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ (+) 体系的 T_c 随 x 的变化

系的正常态电阻率-温度关系在 $x \sim 0.15$ 开始出现半导体行为,可见 Ca 替代推迟了金属-半导体转变。从表 1 中还可以看到,正常态电阻率 $\rho(100K)$ 变化不大。这些结果表明 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ 体系的空穴填充效应和空穴(电子)局域化效应均不明显。

图 3 给出 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ (+), $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-s}$ (O) 和 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$

比值 b/a 。 Ca^{2+} 离子半径 (0.99 Å) 略大于 Y^{3+} (0.893 Å), 故 Ca 替代 Y 会引起 c 值的系统增大。

该体系从 60K 到室温范围内的电阻率-温度关系曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看到,当 x 增加时,超导转变温度单调地下降。在 x 从 0 到 0.15 范围内其正常态电阻-温度关系一直保持良好的金属性行为。而 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_2O_{7-s}$ 体

$O_{7-\delta}$ (●) 三个体系的 T_c 与 x 的关系曲线。其中后两个体系的 T_c-x 关系分别为本研究组王楠林等^[8]、何振辉等^[4]的结果,其样品制备方法与本文相同,故比较这三个体系的 T_c-x 关系是合理的。从图 3 中可以看到,对于同一 x 值,当 $x \leq 0.05$ 时,三个体系的 T_c 值非常接近;当 $x \geq 0.075$ 时, Ca, Fe 双替代体系的 T_c 值显著地高于 Fe 替代体系而低于 Ca 替代体系。 x 越大,三个体系之间的 T_c 值差别也越大。当 $x = 0.15$ 时, $Y_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_{7-\delta}$ 的 T_c 值要比 $YBa_2Cu_{2.85}Fe_{0.15}O_{7-\delta}$ 的高出 15K。这说明 Ca 替代 Y 对 Fe 替代 Cu(I) 起了有益超导电性的补偿作用。

图 4 给出 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 与每个 Cu-O 平面可迁移的空穴数 P_{1h} 之间的关系曲线。从图 4 可以看到,当 x 增加时,空穴浓度逐渐减少, T_c 也逐渐下降。该 T_c-P_{1h} 关系与 Tokura 等人^[7]得到的十分类似。何振辉等^[4]也从 6 个 123 相体系的 Hall 效应测量结果得到了类似的 T_c-n_H 关系。由此可见,在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中,载流子浓度 n_H 或空穴浓度 P_{1h} 确实由于 Ca 的替代而高于 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系,从而提高了 T_c 。在此载流子浓度是决定体系 T_c 的主要因素。

这里还有两个值得注意的地方。其一是,在常压空气气氛下采用固相反应法制备的 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 样品,由于 Ca^{2+} 的价态低于 Y^{3+} ,对氧离子的吸引力减弱,导致氧含量 ($y = 7 - \delta$) 偏低,从而使碘滴定法得到的空穴浓度 P_{1h} 略有减小, T_c 也略有下降^[8]。而在 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中由于 Fe^{3+} 离子对 O 的吸引力强于 Cu(I) 离子,使得 O 含量增加,甚至 y 超过 7。但由于 O(4) 位置的移动,空穴从 Cu-O 平面转移到 Cu-O 链,即空穴从可迁移的变成局域的,载流子浓度仍然下降^[9]。在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中,由于 Ca 替代和 Fe 替代对 O 含量的影响相互抵销,从而使含 O 量 ($7-\delta$) 保持在 7 附近。表 1 中的 O

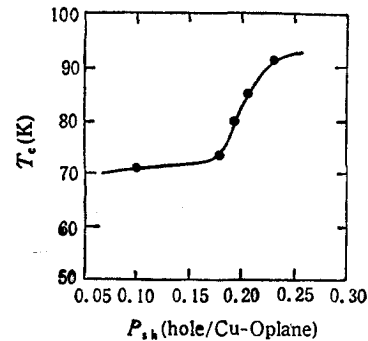


图 4 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 与 P_{1h} 之间的关系

表 2 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系的物理参数

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/a	T_c (K)	$\rho(100K)$ ($m\Omega \cdot cm$)
0	3.825	3.898	11.673	1.019	92.0	1.03
0.025	3.826	3.894	11.673	1.018	86.8	1.56
0.05	3.825	3.892	11.678	1.018	82.5	1.53
0.075	3.830	3.893	11.682	1.016	79.0	1.71
0.10	正交相+微量杂相				~75	—

含量结果证实了这一点。当 O 含量保持不变时, Ca 替代 Y 引进空穴,使可迁移空穴浓度 P_{1h} 增加,本实验结果与此相符。其二,当 $x \leq 0.05$ 时,由于 Fe 和 Ca 的浓度很低,两者之间的关联较弱,没有表现出很显著的相互补偿效应,故 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系与 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c 比较接近。当 $x \geq 0.075$ 时, Fe 和 Ca 的浓度增加,

两者之间的关联程度增强,补偿作用变得显著,从而使得 Ca,Fe 双替代体系的 T_c 值显著地高于相同 x 值的仅 Fe 单替代体系。

2. $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 系列样品的 X 射线衍射结果表明,它们为 123 相正交结构化合物。当 $x < 0.10$ 时没有发现杂相峰, $x > 0.10$ 以后出现少量的杂相峰。该体系的晶格常数、正常态电阻率 $\rho(100K)$ 和超导转变温度 T_c 等物理参数列于表 2 中。

从表 2 可以看到,当替代量 x 增加时,晶格常数 a 和 b 基本上不变,正交畸变程度 b/a 也几乎不变,略有下降,说明该体系没有出现正交—四方结构转变,即 Cu—O 一维链没有受到严重的破坏。此结果与 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系类似,表明 Ni 离子主要占据了 Cu(II) 位,而几乎没有进入 Cu(I) 位。

图 5 给出 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$) 体系 4 个样品的电阻率-温度关系曲线。从图 5 中可以看到,正常态电阻率-温度关系保持良好的金属性行为,与 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系相似,在较低替代量时没有出现金属—半导体转变。超导转变温度 T_c 则随着 x 增加而系统地减小。图 6 给出 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 和 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 两个体系的 T_c 与替代量 x 之间的关系曲线 ($YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系的 T_c - x 关系引自文献[4])。从图 6 中可以看到,前者的 T_c 低于后者,与 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系的结果相反(可参见图 3 作比较)。Ca 替代没有改善 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系的超导电性,反而使 T_c 下降更快。

由于 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 系列样品是在常压空气中烧结的,也没有经过高氧压

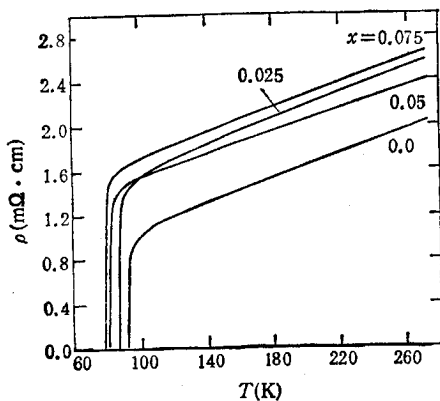


图 5 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系的电阻率-温度关系曲线

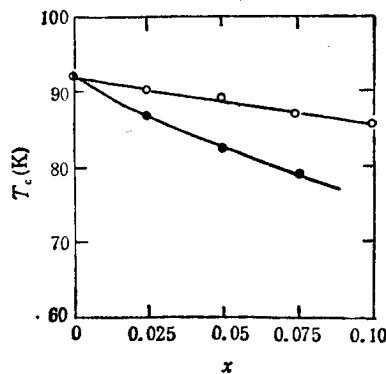


图 6 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ (●) 和 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ (○) 体系的 T_c 与 x 之间的关系

气氛下的退火处理,由于 Ca 对 O 的吸引力比 Y 弱,而 Ni 替代对 O 含量无明显影响,因此样品的 O 含量会偏低,这时 Ca 替代并没有给体系带入更多的空穴,即 P_{th} 不会明显地增加,这与 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系有所不同。同时 Ni 离子的拆对效应却依然存在,所以 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 的 T_c 比 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 更低。这些结果表明,

在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系中, 拆对效应起了主导作用。

有点令人迷惑不解的是, 与没有磁矩的 Zn^{2+} ($3d^{10}$) 离子相比, 带 +1 自旋的 Ni^{2+} ($3d^8$) 离子对 T_c 的抑制反而较小, 即 Ni^{2+} 离子的拆对效应反而不如 Zn^{2+} 离子明显。一种可能的解释是, 在高 T_c 铜氧化物中, Cu-O 平面中的 Cu^{2+} 自旋关联是产生高 T_c 的必要条件, 与高 T_c 的微观物理机制密切相关, 在 Cu-O 平面的反铁磁关联(或涨落)的背景下注入适当浓度的载流子才能产生高 T_c 超导电性^[40]。故带 +1 自旋的 Ni^{2+} 替代 $+\frac{1}{2}$ 自旋的 Cu^{2+} 对 Cu-O 平面自旋关联的破坏反而比不带自旋的 Zn^{2+} 要弱, 引起 T_c 的下降也就较小。另外一种解释^[6,11]则认为, 由于固溶解度饱和的原因, Ni^{2+} 离子没有全部进入 Cu(II) 位晶格, 有一部分以 Ni-O 簇 (Ni-O clusters) 或 NiO 的形态存在于晶界区域, 而 X 射线衍射由于其分辨率限制而无法探测到少量的杂相。X 射线吸收精细结构谱则可以灵敏地发现部分 Ni 处于类似 NiO 的环境下, 特别在较高 Ni 掺杂浓度时 ($x > 0.1$), 大约有 50% 的 Ni 处于晶界区域。因此, 名义组分为 $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 和 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 的系列样品, 由于实际进入 Cu(II) 位的 Ni 离子浓度偏低, 按名义组分得到的 T_c 下降速度 dT_c/dx 偏小。对 Ni 的组分进行修正后, Ni^{2+} 离子引起的 T_c 下降速率与 Zn^{2+} 离子的接近, 并且符合 Abrikosov-Gor'kov 的磁拆对理论。作者认为, 上述两种解释相互不矛盾, 在 Ni 替代体系中可能同时存在, 仔细地区分出两种情况则有助于探明与高 T_c 微观机制相关的内禀性质。有关这一问题的研究正在继续深入中。

四、结 论

本文通过对 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M = Fe, Ni$) 体系的晶体结构、输运性质和超导电性的测量, 并分别与 $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M = Fe, Ni$) 体系进行了比较, 得到如下结论:

1. 在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系中, Ca 替代抵偿了 Fe 替代引起的 n_H 和 T_c 下降, 使 T_c 高于相同 x 值的 $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ 体系, 表明载流子浓度是决定该体系的 T_c 的主要因素。

2. 在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ 体系中, Ca 替代和 Ni 替代并没有导致载流子浓度相互补偿, Ni^{2+} 离子的磁拆对效应对超导电性的破坏比载流子浓度起着更直接的作用。

- [1] M. W. Shafer, T. Penney, B. L. Olson, R. L. Greene and R. H. Koch, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2914.
- [2] N. Kawaji, K. Muranaka, Y. Oda and K. Asayama, *Physica*, **B165 & 166** (1990), 1543.
- [3] K. Takita and T. Ohshima, *Physica*, **B 165 & 166**(1990), 1547.
- [4] HE Zhenhui, XIA Jiansheng, WANG Shunxi, CAO Liezhao, CHEN Zuyao, ZHANG Han, XU Zhuan and ZHANG Qirui, *Chinese Phys. Lett.*, **8**(1991), 259.
- [5] J. J. Neumeier, T. Biørnholm, M. B. Maple and Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.
- [6] Ming Chiu Tan, Jingsong Wang, Zhuan Xu and Qirui Zhang, *M² S-HTSC III*, 3B- 07, Kanazawa, (1991).
- [7] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7156.
- [8] N. L. Wang, M. C. Tan, J. S. Wang, S. Wang, S. Y. Zhang, J. Sha and Q. R. Zhang, *Supercond. Sci.*

- Technol.*, 4(1991), S307.
- [9] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barboux, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5932.
- [10] QIAO Rongwen and ZHAO Zhongxian, *Chinese Phys. Lett.*, 8(1991), 307.
- [11] J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, T. H. Geballe and J. M. Tarascon, *Supercond. Sci. Technol.*, 4(1991), S343.

SUPERCONDUCTIVITY IN $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Ni$) SYSTEMS

XU ZHU-AN OUYANG SONG¹⁾ FANG MING-HU WANG JING-SONG

ZHANG SHI-YONG²⁾ SHEN MING ZHANG QI-RUI

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

(Received 9 September 1991)

ABSTRACT

The relation of crystal structure, oxygen content, normal state resistivity with temperature and superconducting critical temperature of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Ni$) systems have been studied. In comparison with $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ ($M=Fe, Ni$) systems, it is found that the superconducting T_c of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ system is remarkably higher than that of $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ system with the same x value. On the contrary, the T_c of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ system is lower than that of $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ system. These results show that the variation of the carrier concentration (n_H) due to Ca and Fe substitutions has been compensated and the sharp decreases of n_H and T_c are prevented when Ca and Fe simultaneously substitute for Y and Cu(I). But in the case of Ca and Ni simultaneous substitutions, the compensation of the carrier concentration is not important and the correlation of Ca and Ni substitutional effects is weak. We suggest that the carrier concentration is an essential factor to determine T_c when the element substitution occurs out of the CuO planes, such as in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ system, but the pair-breaking effect is more important when Ni^{2+} ions substitute mainly into Cu(II) sites in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ system and T_c is directly suppressed by the pair-breaking effect.

PACC: 7410; 7470V

1) Jiangxi Ji'an Teachers College, Ji'an 343009.

2) Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027.