

$\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 高温超导体压力效应的研究

韩翠英 方芳 解思深

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(1993年9月20日收到)

研究了 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($0.0 \leq x \leq 0.20$) 高温超导体在常压和高压下的超导电性, 在 1—300K 温度范围内, 利用 Bridgman 对顶砧获得压力达 9.0GPa, 测量了 ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 样品的 dT_c/dP 分别为 7.68, 7.8 和 4.46K/GPa, 发现 T_c 的压力导数随着 Ca^{2+} 含量的增加而下降. 分析了氧含量对 T_c 和 dT_c/dP 的影响. 利用常压下晶格参数精修值和阳离子与氧离子间距随压力的改变, 说明 CuO_2 面在超导电性上的作用, 用 CuO_2 面之间耦合解释 $T_c(P)$ 曲线的非线性关系.

PACC: 7430E; 6250

1 引言

尽管发现高温超导体已有六年之久, 但超导机理还不十分明了. 高温超导体的超导电性与压力的依赖关系一直引人注目, 因为高压实验不但是探索新材料, 提高超导性能, 也是揭示高温超导机制的重要方面, 高压实验数据也一直是理论工作的基本依据之一.

对于电子掺杂型超导体, T_c 与压力无关或随压力的增加而降低^[1]; 空穴掺杂型超导体的 T_c 一般随压力的增大而提高^[2]. 本文作者之一在文献 [3—5] 中曾报道过 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品 T_c 与压力之间存在着非线性关系, T_c 在某个压力 (P') 下 ($P' \sim 3-10\text{GPa}$) 有一极大值, 当 $P < P'$ 时 T_c 随压力增加而急骤上升, T_c 达到极大值后, 再进一步加压时 T_c 或保持不变或下降.

对压力实验结果的一种解释是, 压力引起高温超导体的结构发生变化, 使 CuO_2 层内的空穴浓度随压力的增加而上升, 从而造成 T_c 的提高. 这种论点部分地被一些实验所证实. 如, Mori 等^[6]测量了 Y 系 (123, 124 相), Bi 系 (2212 相), Tl 系 (2201 相) 以及 $\text{CaBaLaCu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品在高压下的霍耳系数, 证明在这些化合物中载流子浓度在压力下的改变, 但 ParKer^[7]研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 Y (123) 化合物的霍耳效应时均没发现霍耳系数与压力有关. 众所周知 La 系的 T_c 对压力是非常敏感的^[8]. 值得一提的是最近 Kondo 等^[9]和 Yamada 等^[10]为了确定空穴载流子在离子位置上的分布, 对 (Y, Ca)(Ba, La)₂Cu₃O_{7-y} 系统计算了 Madelung 能量, 结果表明随着压力的增加一些空穴载流子从铜氧链向 CuO_2 面转移(参看文献[10]中图 6).

Shafer 和 Penner^[11] 观察到高温超导体的超导临界温度 T_c 与载流子浓度之间呈抛物线关系, 即 $T_c(\delta) \sim 1 - \alpha\delta^2$, 其中 δ 为偏离最佳载流子浓度的程度。 T_c 在一定的 δ 值下有最佳值, 偏离该值会导致对超导电性的抑制。 Wijngaarden 等^[12] 通过对 Y (124 相) 和 $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品加压测量 $H_{c2}(P)$ 和 $T_c(P)$ 值算出载流子浓度与压力关系, 结果表明压力高达 20GPa 下, $\delta(P)$ 仍为线性关系。 这些结果只能说明载流子浓度随压力的增加而增加, 但与 $T_c(P)$ 以及 $T_c(\delta)$ 非线性关系的实验结果不符。

许多文章报道了利用中子衍射和 X 射线分析方法测量高压下高温超导体的晶格常数的变化。 结果表明 c 轴的压缩率比 a, b 轴方向要大得多^[13]。

综上所述, 高温超导体具有非常惊人的压力效应, 但从实验和理论计算上均未能圆满地给予解释。 CuO_2 面在超导电性上的作用, 至今仍是谜。

为了解决上述疑问, 本工作利用重稀土元素 Gd 对 Y 位替代获得 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, 这类掺杂对超导转变温度影响很小, T_c 仍保持在 90K 左右, 结构与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 相同。 在此基础上又用 Ca^{2+} 离子部分替代 Gd, 获得 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 样品。 这类替代虽然不发生在 CuO_2 面上, 却能改变 CuO_2 面上的空穴浓度或者 O^- 数量, 从而改变了 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导电性。 我们又用这种 Ca^{2+} 掺杂后的样品, 经过高压实验, 压力范围为 $0 < P < 9.0\text{GPa}$, 温度为 1—300K, 揭示 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导电性在高压下的改变, 得出, 晶体结构与超导电性之间关系, CuO_2 面在超导电性上所起的作用。

2 样品制备与实验方法

样品采用固态烧结方法合成。 按一定的摩尔比将 Gd_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , CuO 称量, 混合后放入炉内, 在 850°C 下预烧 12h, 待自然冷却后研磨, 压成圆片再放入炉中, 960°C 烧结 24h, 随炉冷却至室温。 反复烧结 2—3 次后, 制成 $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 等 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 单相多晶样品。

用四重 X 射线单色的 Guinier-de Wolff 聚焦相机和转靶 X 射线衍射仪进行晶体结构分析, 并用 Rietveld 方法 (Pearson VII 为峰形函数) 对晶体结构进行精修, 获得晶胞内原子的位置参数和阳离子与氧离子间距。

用碘量滴定法测量样品的氧含量; 在常压下用标准四引线法测量样品的电阻随温度变化; 用互感电桥法测量样品的磁化率, 获得常压下超导电性参数。

高压测量是金属碳化钨制成的 Bridgman 对顶砧, 砧头台面直径为 1.0—1.2mm, 用 Fe_2O_3 作传压介质, 室温下用纯 Bi 丝对压力盒进行标定, 加压方式分别为连续型和非连续型两种^[14]。 用此装置可获得不小于 15GPa 准静水压, 压力误差为 $\Delta P = \pm 10\% - 15\%$ 。 样品切成 $40\mu\text{m} \times 30\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ 的长条形, 和具有同样尺寸的纯 Pb 相互平行地放置在对顶砧台面中心, Pb 作为低温压力计, 其超导转变温度 $T_c(\text{Pb})$ 与压力成反比。 在样品和 Pb 上面平行地放置 20—25 μm 的 Pt 丝作为电流测量引线, 用标准四引线法测量高压下样品电阻随温度的变化。 用铈铁温度计测量样品的温度。 样品电阻测量电流为 $10\mu\text{A} - 1\text{mA}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 环境压力实验结果

用固体烧结制备的 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$, 其 $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ 等, 多数样品为单相多晶体。它们的超导转变温度, 含氧量和晶格常数测量结果列入表 1。

表 1 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 样品 Ca^{2+} 替代量; 晶胞参数; 含氧量和环境压力下超导起始转变温度

Ca^{2+} 替代量 x		0.0	0.05	0.10	0.15	0.20
晶胞参数(\AA)	a	3.8409	3.8572	3.8797	3.8792	3.8734
	b	3.9022	3.8993	3.8797	3.8792	3.8734
	c	11.7124	11.7447	11.7765	11.7819	11.7989(0.731 $\times 10^{-2}$)#
含氧量 $7-y$		6.93	6.64	6.50	6.38	6.34
T_c/K		93.1	88.4	86.1	83.8	82.6

#——相对变化量

从表 1 可看出, 随着 Ca^{2+} 离子替代量的增加, 样品的 a, c 参数增加, b 减小。当 $x = 0.10$ 时, $b = a$, 即发生从正交相到四方相转变(图 1)。超导起始转变温度随着 x 的增加而下降, 含氧量发生相应的变化。

为了进一步分析掺杂后的样品各原子间距变化对超导电性的影响, 我们对晶体结构参数进行精修。表 2 列出了经 Rietveld 方法精修后 $x = 0.0, 0.05, 0.15$ 样品沿 c 轴方向

表 2 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 沿 c 轴方向阳离子与氧离子间距以及两个 CuO_2 面间距离

阳离子—氧离子	离子间距/ \AA				
	I ($GdBa_2Cu_3O_{7-y}$)	II ($Gd_{0.95}Ca_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-y}$)	变化率 (II - I)/I	III ($Gd_{0.85}Ca_{0.15}Ba_2Cu_3O_{7-y}$)	变化率 (III - I)/I
Gd/Ca— O_z	1.4602*	1.4738*	+0.9314 $\times 10^{-2}$	1.4952*	+2.3969 $\times 10^{-2}$
Ba— O_1	2.1143*	2.1549*	-1.92 $\times 10^{-2}$	2.2571*	+6.754 $\times 10^{-2}$
Ba— O_2	2.1845*	2.1765*	-0.366 $\times 10^{-2}$	2.1370*	-2.172 $\times 10^{-2}$
Cu_1 — O_4	1.940(5)	1.933(8)	-0.367 $\times 10^{-2}$	1.944	+2.06 $\times 10^{-2}$
Cu_2 — O_4	2.285(5)	2.291(2)	+0.263 $\times 10^{-2}$	2.301(6)	+0.7 $\times 10^{-2}$
CuO_2 面间距 Cu_2 — Cu_2 O_2 — O_2	3.2624	3.2967	+1.015 $\times 10^{-2}$	3.2919	+0.904 $\times 10^{-2}$
	3.1148	3.0819	-1.056 $\times 10^{-2}$	2.9937	-3.888 $\times 10^{-2}$
CuO_2 面与 CuO 链之间距离 Cu_2 — O_1	4.225	4.224	-0.0237 $\times 10^{-2}$	4.245	+0.473 $\times 10^{-2}$

* ——计算出的阳离子与 O 离子之间在 c 轴方向投影后所得的距离

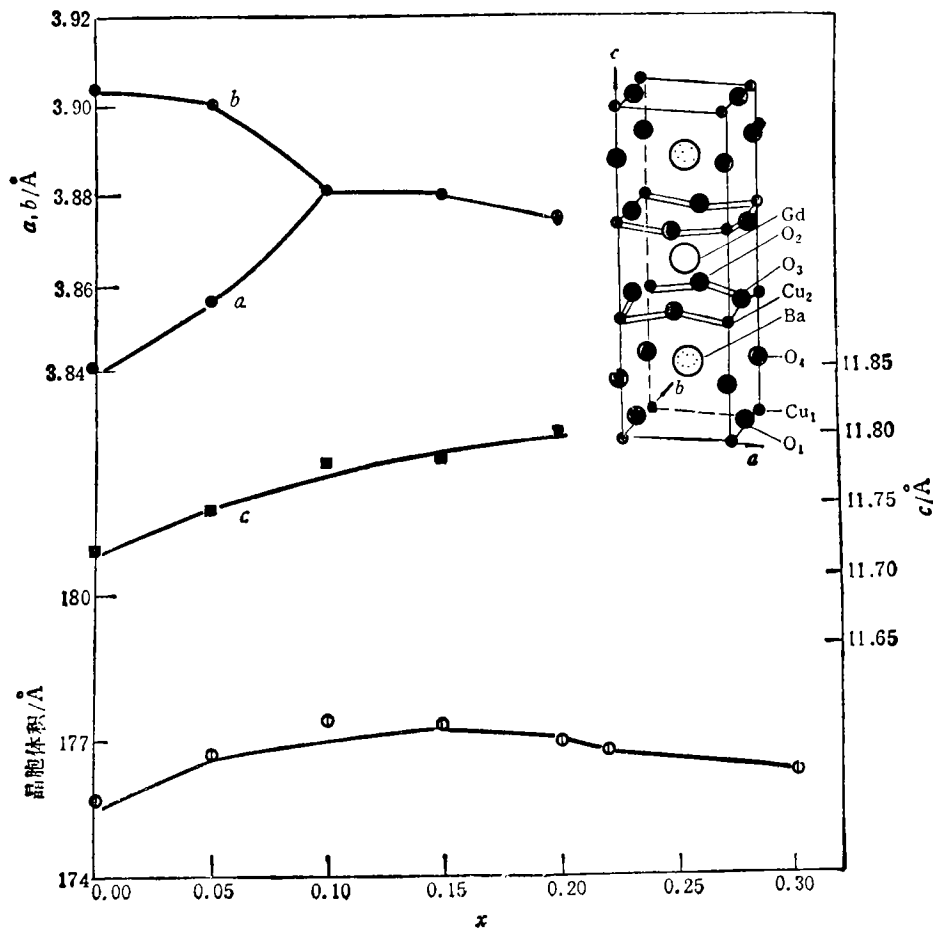


图1 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 的晶胞参数和晶胞体积与 Ca^{2+} 替代量 x 的关系。
 插图为 $GdBa_2Cu_3O_7$ 正交相结构示意图

阳离子与氧离子之间距离的实验测量结果^[13]，以及计算出 CuO_2 面之间 $[(Cu_2-Cu_2), (O_2-O_2)]$ 距离。我们发现，引起 c 轴增大主要是一些氧离子的移动(例如 $(Ba-O_1)$ 距离)很大以及两个 CuO_2 面之间距离增大造成的。

3.2 高压下测量结果

对 Ca^{2+} 替代量为 $x = 0.10, 0.15, 0.20$ 三个 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 样品进行了压力效应实验。此三个样品均为四方相晶体结构(P_4/mmm)。压力范围 $0\text{GPa} < P < 9.0\text{GPa}$ ，温度测量范围 $1.0-300\text{K}$ 。

图2表示出 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 样品约化电阻 $R/R(T_c)$ 在不同压力下随温度变化曲线。 $R(T_c)$ 为在某个压力下高温超导体样品超导起始温度下的电阻值；图2中还表示出超导起始温度的确定方法。

从图2曲线可看出压力使超导样品出现以下特点：正常态电阻与温度关系，当压力

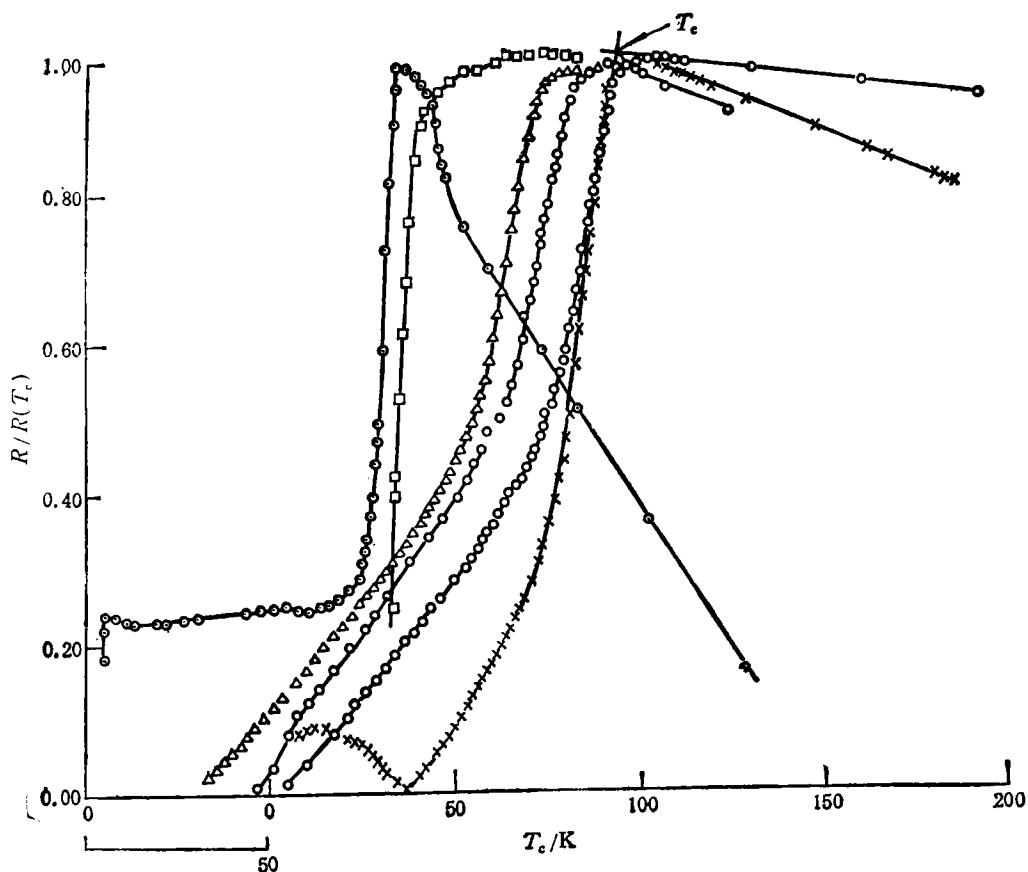


图2 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6.34}$ 在不同压力下电阻与温度关系 \circ — $P = 1.15\text{GPa}$, $T_c = 84.17\text{K}$ (横坐标左移 50K); \square — $P = 3.05\text{GPa}$, $T_c = 90.5\text{K}$ (横坐标左移 50K); \triangle — $P = 4.10\text{GPa}$, $T_c = 91.6\text{K}$ (横坐标左移 30K); \bullet — $P = 5.64\text{GPa}$, $T_c = 92.43\text{K}$ (横坐标左移 20K); \circ — $P = 6.60\text{GPa}$, $T_c = 94.78\text{K}$; \times — $P = 8.40\text{GPa}$, $T_c = 94.78\text{K}$.

很小时呈半导体关系,随着压力的增加半导体属性变得不明显,当压力增加至 8.4GPa 时半导体属性又变得明显,并在低温区出现“电阻反转现象”,此现象可能是高压使样品的高温超导相与低温相分离有关^[2];加压后使超导起始温度由原来的 82.6K ($P = 0$) 上升至 94.78K, T_c 明显提高,压力达到 3.0GPa 之后出现超导零电阻,完成完全的超导转变,但超导转变宽度明显增加。

图 3 画出了三种 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 超导样品的超导起始转变温度 T_c 与压力关系曲线。此三个样品在结构上同属四方相,但 $T_c(P)-P$ 关系却表现出很大的差别。对 $x = 0.10$ 样品,当 $P < 2.2\text{GPa}$ 时, T_c 由 86.1K 上升至 103K,即以 $dT_c/dP = 7.68\text{K/GPa}$ 速度上升。但当 $P > 2.2\text{GPa}$ 时, T_c 急骤下降到 51K ($P = 5.75\text{GPa}$)。而 $x = 0.20$ 样品,随着压力的增加, T_c 与 Y 系相同为非线性上升,未出现负的压力效应。三个样品的共同特点是当 $0\text{GPa} < P \leq 2.0-3.0\text{GPa}$ 时,其 T_c 线性上升, dT_c/dP 值分别为 7.68, 7.80 和 4.46K/GPa。 $x = 0.10$ 样品在高压下出现负的压力效应,导致 T_c 下降。这种负压力效应产生的原因,正在研究之中。

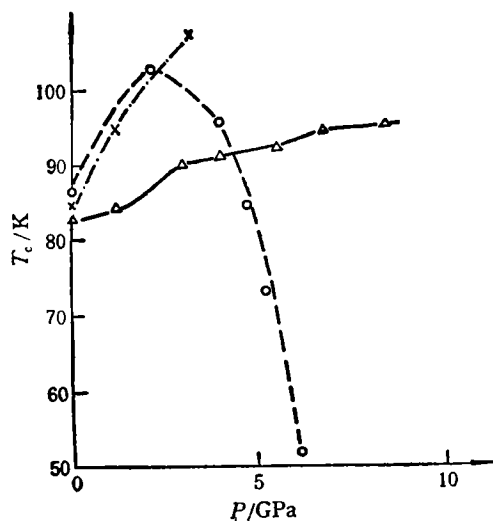


图3 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ [$x = 0.10$ (○), $x = 0.15$ (×), $x = 0.20$ (△)] T_c 与压力关系

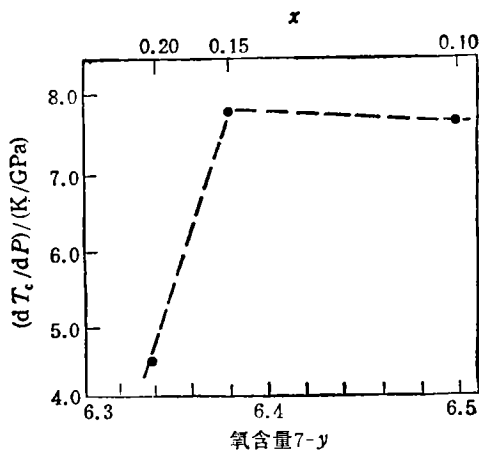


图4 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的 dT_c/dP 与氧含量和 Ca^{2+} 替代量关系

为了进行分析和比较,我们把样品的温度压力导数 dT_c/dP 与 Ca^{2+} 替代量 ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 和氧含量关系画在同一图上(图4)。我们的实验结果接近于 Medvedeva^[16] 对 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 测量的结果。

我们发现 $Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 化合物的超导起始温度 T_c 与压力之间呈非线性关系,温度压力导数 dT_c/dP 随着 Ca^{2+} 替代量的增加而变化,并在 $x = 0.15$ 时 dT_c/dP 为最大。此结果和 Miyatake 等^[17]对掺 Ca 的 Y(123) 化合物的压力效应测量结果相一致,而其他作者^[18,19]因掺 Ca 量较小,或者压力很低,未发现如同本工作当 $x = 0.10$ 时,样品的 dT_c/dP 由正变负的现象,也未发现随着 Ca^{2+} 掺杂替代量的增加 dT_c/dP 下降的规律性变化。

$Gd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20$) 的 dT_c/dP 分别为 7.68, 7.80 和 4.46 K/GPa 对于 80K 超导体来说是非寻常的值。正如 Miyatake 等^[17]研究氧含量不改变的 Y(124) 样品掺 Ca^{2+} 后使 T_c 提高,说明在许多情况下掺 Ca 对氧化物超导体的 T_c 有很大影响,而且具有很高的压缩性。

我们认为只用载流子由 CuO 链向 CuO_2 面转移的论述不能完全解释上述现象。结合 Y(123) 的情况来看,当 $y = 0$ 时 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的 $T_c = 93.5K$, 其 dT_c/dP 为正值^[20,21]。这时可以认为 CuO_2 面上的载流子浓度为最佳状态。如果加压仅仅会使 CuO_2 面上的载流子浓度有相应的增加,那么 T_c 就不可能更高。与 Y(123) 情况不同的是,在我们的实验中,加压后使 T_c 分别提高到 103, 108 和 94.78K。

从表 1 和表 2 数据上分析, $GdBa_2Cu_3O_{7-y}$ 掺 Ca^{2+} 后在常压下造成 c 轴增大; 一些氧原子位置发生改变和移动; 两个 CuO_2 面之间的距离增大是造成 T_c 下降的原因之一。在压力作用下,某些氧原子的位置也会改变; 两个 CuO_2 面之间的距离缩短, 即 CuO_2 面之间的耦合作用加强, 这种加强作用是压力导致 T_c 提高的主要原因。 CuO_2 面之间的

耦合作用有一最佳状态,即在某一极限压力下,会使 $T_c(P)$ 曲线出现极大值,进一步加压,超过 CuO_2 面之间耦合的最佳状态,又会使 T_c 下降。

Kaldis 等^[22]对加压后的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($T_c = 80\text{K}$) 的晶格常数以及阳离子与氧离子之间的位置进行了测量和精修,但他们只测量了 Cu_2-O_4 距离,即面内的 Cu_2 到 Cu_2-O_4 金字塔顶点氧原子之间的距离。在 1.0GPa 下缩短了 2.5% ,他们把此结果与电荷转移的概念相联系。但本文中计算的 Cu_2-O_1 距离以及相对变化并无明显的规律性,不完全符合这种推论。

正如 Uchida^[23] 所说:“最根本的问题是,什么相互作用使 CuO_2 层发生超导的关键性作用”仍有待解决。

感谢物理所所长杨国祯教授对本工作的支持。

- [1] C. Murayama *et al.*, *Nature*, **339** (1989), 293.
- [2] D. M. Ginsberg, *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, (World Scientific, 1992).
- [3] I. V. Berman, N. B. Brandt, and Han Cuiying, *JETP Letters* **47**(1988), 733.
- [4] 韩翠英,高压物理学报, **5**(1991), 35.
- [5] C. Y. Han, I. V. Berman, N. B. Brandt, and V. I. Sidorov, *Ser. Prog. High Temp. Supercond.*, **22** Conf. Beijing 4—8 September, (1989) (World Scientific Singapore, 1990), 285.
- [6] N. Mori, C. Murayama, *et al.*, *Physica*, **C185** (1991), 40.
- [7] I. D. Parker and R. H. Friend, *J. Phys. C*, **21**(1988), 345.
- [8] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. G. Huang, *Science*, **235** (1987), 567, C. W. Chu, *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, **58** (1987), 405.
- [9] J. Kondo, Y. Asai and S. Nagai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57** (1988), 4334.
- [10] Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda and Nobuo Mori, *J. J. Applied Physics*, **29**(1990), L250.
- [11] M. W. Shafer and T. Penner, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **27** (1990), 191.
- [12] R. J. Wijngaarden, E. N. Van Eenije, J. J. Schohtz and R. Griessen; *Physica* **185—189**(1991), 787.
- [13] W. H. Fietz, M. R. Dietrich and J. Ecke, *Z. Phys.*, **B69** (1987), 17.
- [14] 韩翠英、赵德启,用于室温到低温获得超高压装置,专利: ZL92 2 39342.7.
- [15] 方芳,硕士研究生论文,中国科学院物理研究所,(1993),35页.
- [16] I. V. Medvedeva, Yu. S. Bersenev, B. A. Gizhevsky, N. M. Chhebotayev., S. V. Naumov, R. Benischke, and G. B. Demishev, *Z. Phys.* **B81**(1990), 311.
- [17] T. Miyatake, *Physica*, **C167** (1990), 297.
- [18] S. Yomo, C. Murayama, W. Utsumi, H. Takahashi, T. Yagi, N. Mori, S. Tamegai, A. Watanabe and Y. Iye, 18th. Int. Conf. on Low Temperature Physics, (Kyoto, 1987), *J. App. Physics*, **26**(1987), 1107.
- [19] J. Ecke, W. H. Fietz, M. R. Dietrich, C. A. Wassilew, H. Wühl, R. Flückeger, *Physica*, **C153—155** (1988), 954.
- [20] D. Braithwaite, G. Choatean and G. Martinez, *Meas. Sci. Technol.*, **1**(1990), 1347.
- [21] U. Koch, N. Lotter, J. Wittig, W. Assmus, B. Gegenheimer and K. Winzer, *Solid State Commun.*, **67** (1988), 959.
- [22] E. Kaldis, P. Fischer, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. Karpinski, and S. Rusiecki, *Physica*, **C159**(1989), 668.
- [23] S. Uchida, *Physica*, **C185—189** (1991), 28.

HIGH-PRESSURE STUDIES OF THE $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ HIGH- T_c SUPERCONDUCTORS

HAN CUI-YING FANG FANG XIE SI-SHEN

(*Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080*)

(Received 20 September 1993)

ABSTRACT

We have investigated the superconductivity of Ca^{2+} -doped $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ compounds under both ambient and high pressure. Using a Bridgman-anvil cell, the high pressure up to 9.0GPa, in temperature range of 1—300K, have been obtained. The superconducting transition temperature T_c (onset) initially increases with pressure at a rate of $dT_c/dP = 7.68, 7.8$ and 4.46K/GPa for $x = 0.10, 0.15, 0.20$ samples at $0\text{GPa} < P \leq 2.0-3.0\text{GPa}$, respectively. The effect of oxygen content on T_c has been investigated. By using the data of the structural parameters of samples at ambient pressure and the changes of the distances between cation and oxygen with the pressure, the role of the CuO_2 plane on superconductivity is demonstrated. The coupling between the CuO_2 planes may be used to explain the nonlinear dependence of $T_c(P)$.

PACC: 7430E; 6250