

La 系收缩效应对 $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系局域电子结构和超导电性的影响^{*}

陈镇平¹⁾ 张金仓²⁾ 曹桂新²⁾ 曹世勋²⁾

¹⁾ 郑州轻工业学院应用数理系, 郑州 450002)

²⁾ 上海大学物理系, 上海 200436)

(2001 年 12 月 18 日收到, 2002 年 3 月 7 日收到修改稿)

用固态反应法制备了 $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R -123) 系列样品, 其中 $R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ 和 Y . 利用正电子湮没技术以及 x 射线衍射等实验技术研究了稀土离子半径 r 对材料局域电子结构和晶体结构以及超导电性的影响. 实验结果表明, 正电子寿命参量 τ_1, τ_2 均随 R^{3+} 半径增加而单调增加, 据此所给出的局域电子密度 n_e 随稀土离子半径的增加表象出单调减小的趋势. 实验证明局域电子密度以及晶格结构的正交性均是影响材料超导电性的因素.

关键词: 稀土离子半径, 高温超导电性, 正电子湮没, 局域电子结构

PACC: 7470, 7870

1. 引 言

元素替代作为研究氧化物高温超导机理的有效方法已有广泛应用, 各种位置的替代已有诸多的研究成果^[1-3]. 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y -123) 体系而言, 利用 La 系元素进行 Y 位替代是重要而典型的一种. 研究表明, 除 Pr, Ce 和 Tb 以外, 大多数稀土离子 R^{3+} 替代 Y 后, 都能形成稳定的 R -123 相, 具有超导电性. 然而, 在这些化合物中, R 替代引起的微小而有规律的变化是明显的——稀土离子 R^{3+} 对体系的晶体结构和超导转变温度产生了影响, 具体表现为晶胞体积和超导转变温度均随离子半径的增加而增加. 这一结果应与众所周知的 La 系收缩有关, 其具体收缩特征表现为: 随着 La 系元素 4f 电子数的增加, 稀土离子的半径(体积)减小. 为研究这一收缩效应对 R -123 体系超导物理特性影响的特征和原因, 并试图为高温超导机理的研究提供资料和证据, 人们进行了大量有关稀土替代与离子半径相关的理论和实验工作^[4,5]. 另一方面, 大量实验研究表明, 在该类高温超导体中, 载流子浓度及 Cu-O 之间的层间耦合, 对提高超导转变温度是至关重要的. 因此稀土离

子替代 Y 时, La 系收缩效应所引起的结构缺陷和电荷库层载流子浓度的变化以及层间耦合的优劣是人们关注的课题之一.

正电子湮灭技术, 就其对凝聚态材料的局域电子结构和原子尺度的缺陷以及各种相变的敏感性, 在固体材料的研究中有着广泛的应用^[6,7], 该技术对高温超导的研究亦获得诸多有价值的实验结果^[8,9]. 我们将该方法引入到稀土替代的 R -123 体系, 对其物理性质与稀土离子半径之关联进行了研究. 本实验对 R -123 ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ 和 Y) 进行了正电子湮没实验和 x 射线衍射等相关实验, 研究了稀土离子变化导致 Cu-O 链区局域电子密度的变化以及晶体结构的变化, 给出了正电子寿命参数随稀土离子半径的变化规律, 计算了局域电子密度随稀土离子半径的变化特征, 为高温超导机理的理解提供了相关的正电子实验证据.

2. 实 验

实验所用超导样品的名义组份为 $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ 和 Y), 按普通的固态反应法制备. 采用分析纯的粉末原料 $R_2\text{O}_3$, BaCO_3 和 CuO ,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 19874017)和河南省自然科学基金(批准号: 0211010800)资助的课题.

按一定的比例进行混合,充分研磨,在空气中 930°C 下预烧 24h,此后在 12h 内降温至 400°C ,再随炉冷却至室温,预烧后的混合物重新研磨,在 10MPa 的压力下将其压成 $\phi 13\text{mm} \times (3-4)\text{mm}$ 的圆柱,在 950°C 的温度下烧结 36h,然后在 24h 内降温至 400°C ,再随炉冷却至室温。 T_c 测量采用标准的四引线技术,电压测量采用 HP3457A 数字电压表,测试精度为 10^{-7}V 。样品的 x 射线分析采用 MXP-AHF18 型衍射仪($\text{Cu-K}\alpha$)。正电子寿命谱测量采用美国 ORTEC-100U 快快符合寿命系统, ^{22}Na 源用 MyLar 膜密封后置于两样品之间,采用 Pilot-U 塑料闪烁体探头,用 ^{60}Co 测得谱仪的时间分辨率(FWHM)优于 220ps,每个谱积分包含 10^6 以上的湮没事件,以保证足够的统计精度。经源修正后寿命谱采用 POSITRONFIT-EXTENDED 程序进行两分量解谱,拟合方差 χ^2 优于 1.16,实验环境温度为 $10 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

3. 结果与讨论

样品结构通过 x 射线衍射(XRD)分析确定。图 1 是所有样品的 x 射线衍射图,由图可见,稀土元素替代的 $R-123$ ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}$ 和 Nd) 和 $\text{Y}-123$ 样品一样均具有良好的单相正交结构。图 2 是由电阻测量得到的 $R-123$ 样品的超导转变温度 T_c 随稀土离子半径 r 的变化曲线,可以看出,随着稀土离子半径的增加, $R-123$ 的 T_c 是增加的。这与其他研究者的相关实验结果是一致的^[5],表明本实验所用样品的可靠性。在本实验采用的稀土元素中, $\text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}$ 和 Nd 是磁性离子,其中 Gd 离子在稀土离子中具有最大的局域自旋磁矩,而 Eu 和 Y 一样是无磁性离子。可见, R^{3+} 离子是否有磁性本身并没有影响到 $R-123$ 体系的超导电性。Narozhnyi 等人曾研究了稀土离子半径对 Ni, Fe -掺杂的 $R\text{Ba}(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{7-x}$ ($R = \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ 和 $\text{Y}; M = \text{Ni}, \text{Fe}$) 系统的影响,发现 R^{3+} 离子半径对 Cu 位掺杂化合物的超导转变温度影响很大,但对 R^{3+} 是否为磁性离子不敏感^[10],这表明超导电子和 $4f$ 电子之间的相互作用非常微弱,这一点与常规超导体不同,其临界温度强烈地受磁矩所抑制^[11]。而对于 Cu 位替代的化合物,用比例很少的 $3d$ 金属离子替代 Cu 也会使得 T_c 和正常态的磁化率发生急剧的变化^[5]。

图 3 给出了由两寿命解谱所得各样品正电子寿命参数随离子半径变化的实验结果,可以看出,短寿

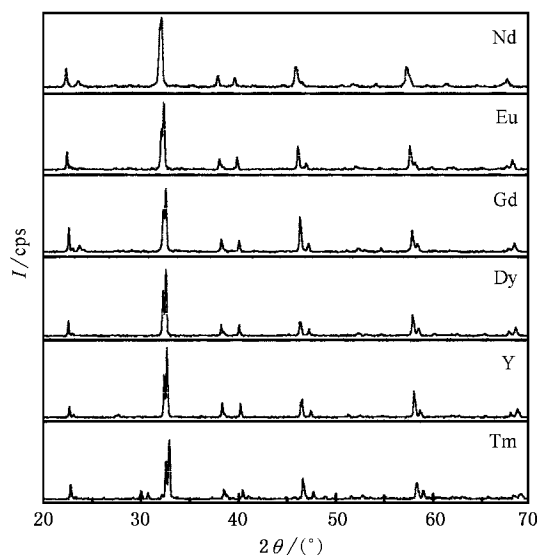


图 1 $R-123$ 样品的 x 射线衍射图

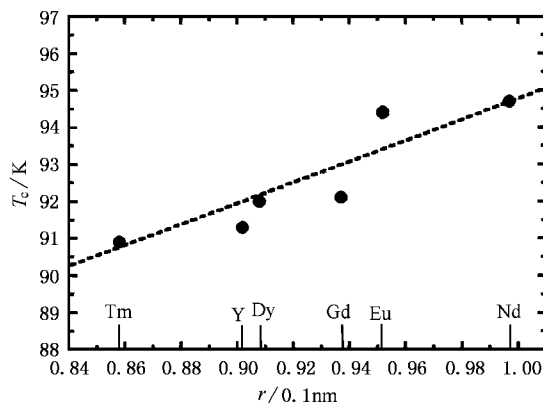


图 2 $R-123$ 样品的 T_c 随稀土离子半径 r 的变化

命分量 τ_1 和长寿命分量 τ_2 随离子半径的增加都有不同程度的增加,与 τ_2 相应的强度 I_2 基本保持不变。

正电子理论表明,在凝聚态物质中,正电子可以在完整晶格中湮没(称为自由态的本征湮没);也可以在能够俘获正电子的缺陷中湮没(称为缺陷态的俘获湮没)。按照两态捕获模型^[12],寿命参量 τ_1, I_1 和 τ_2, I_2 分别对应于自由态和缺陷捕获态的正电子湮没寿命和强度。即短寿命分量 τ_1 主要反映正电子在完整晶格点阵中的本征湮没过程,它可给出材料内部电子密度的分布和结构细节。在 $\text{Y}-123$ 样品中,该寿命的典型值为 200ps 左右^[13],本实验中所得 τ_1 值由 191ps 增加到 200ps,即随稀土离子半径的增加 τ_1 值略有增加,表明不同的稀土离子替代 Y 后,尽

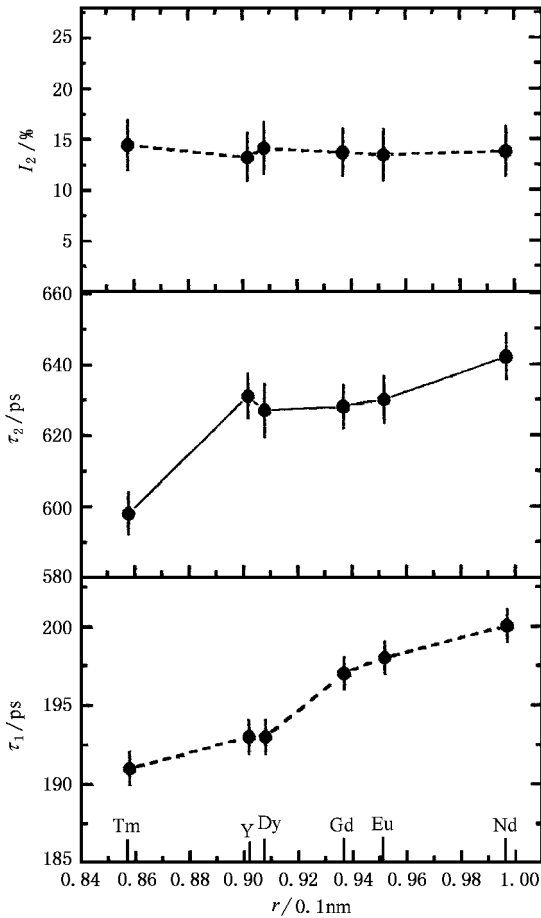


图3 正电子寿命参数 τ_1 , τ_2 和 I_2 随稀土离子半径 r 的变化

管系统仍为与 Y-123 同构的缺陷钙钛矿结构,但由于晶胞体积稍有增加,引起 Cu-O 链上空位浓度(主要是氧空位)的微弱增加.另外,应当指出,正电子会局域在浅的正电子陷阱处,负离子周围的长程库仑场会使正电子束缚在束缚能($\ll 1\text{eV}$)较低的能态^[14].这种在浅俘获区中正电子的湮没特征与正电子在完整晶格块材中的正电子湮没特征表现出大体一致的特点,而与空位型缺陷中的湮没大不相同.除了负离子,层裂和中性缺陷也具有浅正电子陷阱一样的作用.

氧化物超导体是在反铁磁绝缘体中掺杂而形成的,在这种多晶体材料中存在多种缺陷,按照局域密度近似理论^[15],材料中的一些空位型缺陷是晶格中具有较低势能的区域,常成为有效的正电子陷阱.这些缺陷包括空位、空位团、位错、微空洞等,它们都将以一定的俘获率 k_d 俘获正电子,这就是所谓缺陷态的捕获湮没.正电子捕获率 k_d 的大小取决于缺陷浓度 C_d 和俘获系数 μ

$$C_d = \frac{k_d}{\mu} = \frac{1}{\mu} \frac{\tau_m - \tau_1}{\tau_1 \tau_2 - \tau_m}, \quad (1)$$

式中 $\tau_m (= \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2)$ 为正电子平均寿命.俘获系数 μ 强烈地依赖于缺陷的类型、电性以及温度. Polity 等人对半导体缺陷的研究表明^[14],对于空位型缺陷来说,俘获系数 μ 由其体系的带电状态决定:带正电的空位排斥正电子,正电子在中性空位处的捕获是明显的,而在负电性空位的俘获大大提高,在低温时尤其明显.按照 Lu 等人对 Y-123 体系缺陷性质的研究^[16],这里正电子寿命 τ 可表示为

$$\tau^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_+(r) \rho_-(r) dr, \quad (2)$$

其中 r 为正电子和电子的位置坐标, $\rho_+(r)$, $\rho_-(r)$ 分别是该处的正电子和电子密度.在高温超导体中, τ_2 反应了正电子在电子密度较低的空位、空位团、未被占据的晶位以及氧空位的湮没.由(2)式知正电子寿命与湮没处附近电子密度成正比,由于负电性空位型缺陷处的电子密度较完整晶格中的小,所以正电子在空位型缺陷中湮没的寿命是增加的,显然 $\tau_2 > \tau_1$.就本实验所用样品而言,从整体上看, τ_2 随稀土离子半径增加而单调增加.对 Y-123 的正电子研究表明,正电子采样密度主要分布在 Cu-O 链区,氧空位被认为是主要的捕获中心.本实验所得长寿命分量 τ_2 在 597ps—642ps 之间,主要反映了正电子在深俘获区的湮没过程.本实验所有样品均在相同的条件下制备,因而各样品种的位错、裂缝、孔隙和晶粒间隙在样品中的分布大致相同,这些缺陷对正电子湮没的贡献大体是一样的,因而 τ_2 随替代元素的变化应由稀土离子半径不同所引起的结构变化、Cu-O 链区氧空位的变化以及 Cu 原子和 O 原子周围电子密度分布的变化等因素所致.对于 R-123 体系,相关的 Cu-K α 吸收边实验也证明了 Cu 位的电子密度随 R 离子 4f 电子数的改变而变化, Cu(2)- α (1 2 3) 的平均链长随 R 离子半径的增加而增加,并因此导致 Cu(2) 具有较高的价态^[8].本实验中当稀土离子半径由 0.0858nm (Tm) 增加为 0.0998nm (Nd) 时, τ_2 的变化量为 45ps,可见其离子尺寸效应是明显的. Cu-O 链上的氧具有不稳定性,很容易从晶格中跑出,形成新的正电子俘获区,使得正电子寿命增加.同时应当指出,空位也有可能发生聚合而使正电子湮没处的电子密度降低,从而使 τ_2 增加.对高温超导体的大量研究表明,与 τ_2 相应的强度 I_2 约为 15%,本实验所得该强度值亦符合该典型值,

并且不随替代元素而变化,表明正电子密度分布的权重并没有因 Y 位替代而发生转移.这反映了不同尺寸的稀土离子进行 Y 位替代后,作为电荷库层的 Cu-O 链上的电子(空穴)浓度产生的再分布,没有破坏体系超导电性所需要的电荷库层和导电层 Cu-O 面之间的耦合,这应当是稀土替代化合物 R-123 的超导电性没有得以破坏的一个原因.

利用正电子实验结果,我们计算了局域电子密度 n_e 随 R^{3+} 离子半径 r 的变化(图 4),插图给出了相应的超导转变温度 T_c 与局域电子密度 n_e 的关系曲线.可以看出,随着 R^{3+} 离子半径的增加,局域电子密度是减小的,而随着局域电子密度 n_e 的减小,超导转变温度 T_c 则是增加的,即随着 R^{3+} 离子半径的增加,超导转变温度 T_c 是增加的,这可能是由于体积增加导致体系费米能态密度 $N(E_F)$ 的增加^[5].对照 Zhang 等人对 3d 金属 Al, Zn, Fe 在 Y-123 中进行 Cu 位掺杂的实验结果^[17,18],表明随着掺杂量的增加,晶胞体积和正电子平均寿命亦是增加的,但超导转变温度的变化却与 R-123 系统的变化不同,即 T_c 是减小的.对于这一现象可从两方面予以解释.首先,以 Al 掺杂的情况而言, Al^{3+} 离子主要替代 Cu-O 链上的 Cu(1)位,由于 Al 的价态较 Cu 的高,每掺入两个 Al 就需要多进入一个氧来维持配位平衡,然而样品为氧缺陷的,这使得 Al 周围缺氧,因此增加了体系的有效氧空位,进而导致体系局域电子密度的减小.而对于稀土离子 R^{3+} 的 Y 位替代,如前所述, R-123 晶胞体积的变化是导致体系局域电子密度变化的原因.同时,我们应该注意到,3d 金属掺杂时样品的短寿命分量 τ_1 随掺杂量的不同有很大的起伏^[17],这表明 3d 金属掺杂时,晶胞结构发生了畸变,结构上的这种变化破坏了该类材料超导所需的正交结构,亦使得对材料超导电性负责的 Cu-O 面与电荷库层的 Cu-O 链之间的层间耦合不再处于最佳状态, Cu-O 面上载流子的不均匀分布也是引起超导电性退化的一个原因.实际上当 Al 含量增为 0.05—0.10 时,样品已变为不超导的四方相.这与稀土离子替代不同, R-123 ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}$ 和 Nd) 的结构参量 a 和 b 是随离子半径增加稍有增加(见表 1),而 c 变化很大,表明 c 轴的本征束缚较弱.但 Cu-O 的层间耦合状态没有得到破坏,正电子密度分布的权重并没有因此而发生转移,晶体结构仍为超导的正交相,使得 R-123 的超导电性得以维持,并且 T_c 表现出略有增加的结果.而当半径较大的离子替

代 Y 后,在 Cu-O 面上,相对 Cu 位而言, O 位空位增加,这可能是超导转变温度得以提高的原因之一^[8].这说明稀土离子替代 Y 所引起的局域电子密度的变化、Cu-O 层间耦合的优劣以及样品晶体结构的正交性都是影响样品超导性质的关键.

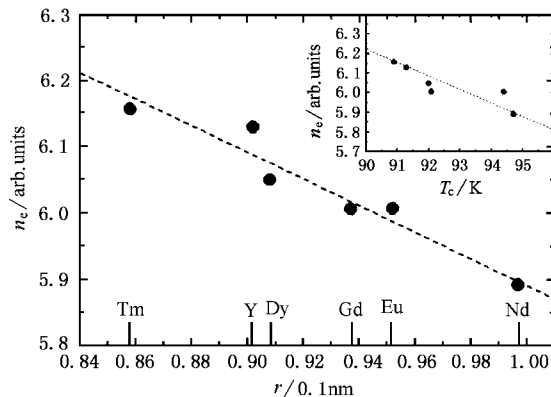


图 4 局域电子密度 n_e 随稀土离子半径 r 的变化

表 1 Y-123 和 R-123 样品的晶格参数和晶胞体积的变化

Y 和 R^{3+}	$a/0.1\text{nm}$	$b/0.1\text{nm}$	$c/0.1\text{nm}$	$V/10^{-3}\text{nm}^3$
Tm	3.810(8)	3.882(12)	11.65(2)	172.4(7)
Y	3.823(8)	3.887(8)	11.65(2)	173.28(6)
Dy	3.828(8)	3.888(8)	11.668(2)	173.71(5)
Gd	3.839(12)	3.898(18)	11.70(3)	175.19(11)
Eu	3.844(8)	3.900(10)	11.70(3)	175.53(7)
Nd	3.854(8)	3.914(12)	11.73(2)	177.0(7)

4. 结 论

运用正电子湮没技术以及 x 射线衍射等相关实验技术对 R-123 ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$ 和 Y) 系列样品的正电子寿命谱和晶体结构进行了系统研究,计算了各样品的局域电子密度.结果表明:1)对 R-123 ($R = \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}$ 和 Nd) 体系而言,随离子半径的增加,晶胞体积增加,体系整体上仍保持了超导相所具有的与 Y-123 相同的单相正交结构;2)局域电子密度 n_e 随 R^{3+} 半径增加而减小,反应了稀土离子替代引起晶胞结构参量 a, b, c 的变化不仅改变了 Y 位的电子密度,同时也影响了 Cu, O 位周围的电子密度的分布,使得费米面的能态密度增加.这种影响没有破坏 Cu-O 面的层间耦合,对于半径较大的 R^{3+} 替代则可能优化了这种耦合,这应当是局域电子密度 n_e 较小的 R-123 化合物 (R^{3+} 半径较大) 超导转变温度较高的一个原因.总之,稀土离子替代 Y 所引起的局域电子密度的变化、Cu-O 层间耦合的优

劣以及样品晶体结构的正交性都会影响样品的超导电性.

- [1] Zhang J C ,Cui Y J ,Deng D M ,Chen Z P ,Li S G and Cheng G S 1999 *Phys Lett . A* **263** 452 (in Chinese] 陈镇平、张金仓、程国生等 2001 物理学报 **50** 550]
- [2] Zhang L W and Chen T G 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 1906 (in Chinese] 张留碗、陈廷国 1998 物理学报 **47** 1906]
- [3] Lavrov N ,Kameneva M Yu and Kozeeva L P 1998 *Phys Rev Lett .* **81** 5636
- [4] Xiong H ,Che G C ,Yao Y S ,Ni Y M ,Dong C and Jia S L 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 1783 (in Chinese] 熊 翰、车广灿、姚玉书、倪泳明、董 成、贾顺莲 2001 物理学报 **50** 1783]
- [5] Thomas J and Kistenmacher 1988 *Solid State Commun .* **65** 981
- [6] Wang J C ,You F Q ,Yin J L ,Tang X F and Qi J L 2000 *Chin . Phys .* **9** 216
- [7] Li L J ,Wang Z X and Wu J L 1998 *Acta Phys . Sin .* **47** 844 (in Chinese] 李丽君、王作新、吴锦雷 1998 物理学报 **47** 844]
- [8] Udayan De ,Sanyal D and Chaudhuri S 2000 *Phys . Rev . B* **62** 14519
- [9] Chen Z P ,Zhang J C ,Cheng G S *et al* 2001 *Acta Phys . Sin .* **50** 550
- [10] Narozhnyi V N and Kochetkov V N 1996 *Phys . Rev . B* **53** 5856
- [11] Buchner B ,Callieb U ,Jostamdt H D and Schlabitiz W *et al* 1990 *Solid State Commun .* **73** 357
- [12] Brandt W 1974 *Appl . Phys .* **5** 1
- [13] Gou Z H ,Chen F ,Zheng S N *et al* 1995 *Chinese Journal of Low Temperature Physics* **17** 48 (in Chinese] 勾振辉、陈 烽、郑胜男等 1995 低温物理学报 **17** 48]
- [14] Polity A and Rudolf F 1999 *Phys Rev . B* **59** 10025
- [15] Brandt W 1967 *Positron Annihilation* (New York :Academic Press)
- [16] Lu X ,Wang S J ,Jean Y C *et al* 1992 *Phys Rev . B* **45** 7989
- [17] Zhang J C ,Liu F Q ,Cheng G S *et al* 1995 *Phys Lett . A* **201** 70
- [18] Liu L H ,Dong C ,Deng D M ,Chen Z P and Zhang J C 2001 *Acta Phys . Sin .* , **50** 768 (in Chinese] 刘丽华、董 成、邓冬梅、陈镇平、张金仓 2001 物理学报 **50** 769]

Effect of the lanthanide contraction on the superconduction and local electronic structure of $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ systemes^{*}

Chen Zhen-Ping¹⁾ Zhang Jin-Cang²⁾ Cao Gui-Xin²⁾ Cao Shi-Xun²⁾

¹⁾ Department of Applied Mathematics and Physics ,Zhengzhou Institute of Light Industry ,Zhengzhou 450002 ,China)

²⁾ Department of Physics ,Shanghai University ,Shanghai 200436 ,China)

(Received 18 December 2001 ,revised manuscript received 7 March 2002)

Abstract

A series of $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Tm} ,\text{Dy} ,\text{Gd} ,\text{Eu} ,\text{Nd}$ and Y) samples were prepared by the standard solid-state-reaction method. The effect of the ionic radius of rare earth on the local electronic structure ,crystal structures and superconductivity have been studied by means of positron annihilation technique (PAT) and x-ray diffraction (XRD). The results show that the positron lifetime parameters τ_1 and τ_2 increase with the increase of the ionic radius of rare earth. But the local electronic density based on the positron lifetime parameters appears to decrease with the increase of the ionic radius of rare earth. It is concluded that the local electronic density and crystal structures are factors affecting the superconductivity.

Keywords : ionic radius of rare earth , high- T_c superconductivity , positron annihilation , local electronic structure

PACC : 7470 , 7870

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19874014) and by the Natural Science Foundation of Henan (Grant No. 0211010800).