

# Gd 替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导体的相结构与局域 电子结构的研究\*

陈镇平<sup>1)†</sup> 薛运才<sup>1)</sup> 苏玉玲<sup>1)</sup> 宫世成<sup>1)</sup> 张金仓<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 郑州轻工业学院技术物理系, 郑州 450002)

<sup>2)</sup> 上海大学物理系, 上海 200463)

(2005 年 3 月 4 日收到, 2005 年 4 月 4 日收到修改稿)

利用正电子湮没实验, 结合 x 射线衍射 (XRD) 结构分析, 研究了具有混合稀土特征的  $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  系列样品. XRD 实验结果表明, 半径较大的 Gd 离子 Y 位替代使得样品晶胞参数和晶胞体积增大, 但所有样品仍保持与  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) 样品相同的单相正交结构. 正电子湮没实验表明, 正电子各寿命参数表现出很强的 Gd 替代依赖关系. 从正电子实验结果出发, 计算了 Cu-O 链区局域电子密度  $n_e$  的变化. 结果表明, 局域电子密度  $n_e$  随 Gd 含量  $x$  的增加而减小, 而超导转变温度  $T_c$  随局域电子密度  $n_e$  的减小而增加. 这种局域电子密度  $n_e$  与超导电性的关联是与铜位替代完全不同的, 且可能是近年来人们关于混合稀土铜氧化物体系具有较高临界电流密度的原因之一. 该研究结果为铜氧化物超导体的应用和机理研究提供了相应的正电子实验资料.

关键词: 超导电性, 正电子湮没, 相结构, 局域电子密度

PACC: 7400, 7870B

## 1. 引 言

自铜氧化物超导体 YBCO 被发现以来, 它就以其结构上具有完整的  $\text{CuO}_2$  面和 Cu-O 链结构, 而成为高温超导体的典型代表和理想的研究对象. 在高温超导机理研究方面, 元素替代作为一种行之有效的办法始终发挥着重要的作用, 并取得了诸多研究成果<sup>[1-4]</sup>. YBCO 是具有钙钛矿结构的铜氧化物高温超导体, 对 Y 位和  $\text{Cu}$  位离子的替代是理解其物理特性的有效方法. 对 Y 位离子的替代元素中包括二价金属离子和稀土离子, 利用稀土离子主要是通过改变离子的半径、价态、磁性等来探究高温超导机理. 另一方面, 近年来人们发现, 利用混合稀土进行 Y 位替代, 所形成的诸如  $(\text{Nd}_{1/3}\text{Eu}_{1/3}\text{Gd}_{1/3})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  等体系, 临界电流密度得到显著提高, 为氧化物超导材料的应用带来重要意义. 因而, 稀土替代方面的机理研究, 成为人们近年来的研究热点之一. 而稀土元素 Gd 是一个比较特殊的元素, 它具有 +3 价

态, 其半径则较 Y 大, 替代 Y 有可能使体系发生晶格畸变而影响电声子耦合, 因此利用这一点可以探究 Y 位离子半径对体系输运特性的影响; 同时, 在稀土元素中 Gd 具有最大的局域自旋磁矩 ( $\mu_{\text{eff}} = 7.9\mu_B$ ), 利用它替代不具磁性的 Y, 还可探究 Y 位离子磁性对输运特性的影响. 正电子湮没技术 (PAT) 作为研究固体材料电子结构的灵敏探针, 在对材料晶格结构已有细致了解的前提下, 可利用正电子寿命谱进行局域电子密度分析. 多年来, Jean, von Stetten, Chakraborty 和 Bharathi 等人<sup>[5-8]</sup> 曾对未掺杂的 Y 系样品中正电子密度分布以及掺杂在 Y 系引起的正电子密度分布的变化进行了计算, 为 PAT 应用于 YBCO 体系奠定了基础. 目前利用正电子湮没技术对高温超导材料的研究已取得了诸多的研究成果<sup>[9-11]</sup>. 本文报告了作者对不同 Gd 含量的  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 系列样品的正电子实验研究结果, 结合 XRD 等相关实验, 分析了样品的晶体结构和超导电性的变化, 给出了正电子寿命参数随 Gd 含量的变化规律, 计算出 Cu-

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10274049) \ 河南省自然科学基金 (批准号: 0411023100) \ 河南省教育厅自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2004922024) 和河南省高校青年骨干教师计划项目 (批准号: 104) 资助课题.

† E-mail: czhpjng@zzuli.edu.cn

O 链区局域电子密度,研究了局域电子密度的变化对体系输运特性的关联,为高温超导铜氧化物的机理的理解提供一定的实验证据。

## 2. 样品制备与实验

实验样品按照传统的固态反应法制备,将分析纯的粉末原料  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  按  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0$ ) 的名义配比进行精确称量,混合研磨后在  $920^\circ\text{C}$  空气环境中预烧 20h,而后随炉冷却至室温.再将预烧后的混合物经研磨后,在 10MPa 的压力下压成直径为 13mm、厚度为 3mm 的圆形薄片,在  $920^\circ\text{C}$  的温度下烧结 24h,然后控制炉温每小时下降  $100^\circ\text{C}$  直至室温. x 射线结构分析在中国科学院物理研究所进行,利用 MXP-AHF18 型衍射仪( $\text{Cu-K}\alpha$  辐射),采用 POWDERX 程序、用最小二乘法进行分析<sup>[12]</sup>. 输运特性测量采用标准的四引线法,电压测量采用 HP3457A 数字电压表,测试精度为  $10^{-7}\text{V}$ . 正电子寿命谱测量采用美国 ORTEC-100U 快快符合寿命系统, $^{22}\text{Na}$  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  $^{60}\text{Co}$  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  $\chi^2$  优于 1.20,实验环境温度为  $15 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. $\text{Gd}^{3+}$ 含量对体系相结构的影响

为考察 Gd 含量对实验样品结构的影响,我们选择了 Gd 含量分别为  $x = 0.0, 0.2, 0.5$  和 1.0 的实验样品进行了 XRD 结构分析. 图 1 给出了样品 XRD 结构分析的实验结果. 可以看到,各替代样品的衍射峰均与 YBCO 相同,表明 Gd 离子占据 Y 位后,无论是完全替代还是部分替代,体系仍保持了与 YBCO 样品相同的单相正交钙钛矿结构. 这一点与相关元素 Cu 位替代离子对 YBCO 晶格结构的影响是完全不相同的. 例如,Al, Fe 和 Co 等离子作 Cu-O 链上的  $\text{Cu}(1)$  位替代时,体系常常发生正交-四方(O-T)相变,在大多数情况下,会抑制体系的超导电

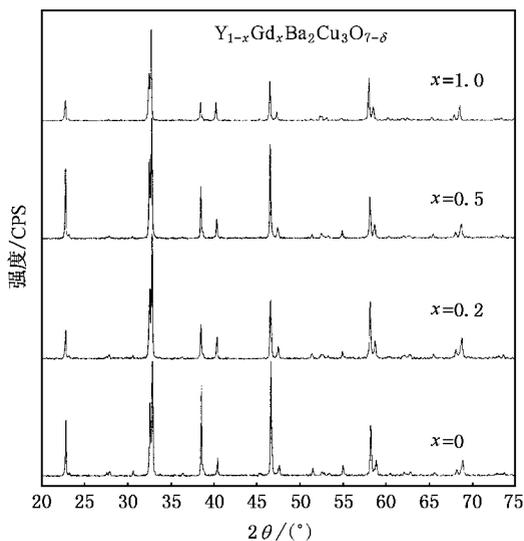


图 1 实验样品 x 射线衍射结构分析实验结果

性. 诸多实验和分析表明,这里 O-T 相变的发生主要是由于替代元素进入了 Cu-O 链区域,并带入了额外的阳离子所致<sup>[13,14]</sup>. 而对于  $\text{CuO}_2$  平面上  $\text{Cu}(2)$  的替代而言,像利用 Ni, Zn 等离子替代后,虽然没有发生 O-T 相变,但同样对超导电性具有很强的抑制作用,这主要是因为  $\text{CuO}_2$  平面为铜氧化物超导电性发生的场所,而替代离子改变了导电层的状态. 同时 Cu 位替代不仅与替代离子占位有关,还与粒子磁性有关<sup>[15]</sup>. 另一方面,根据 Kwok 等人<sup>[16,17]</sup>对 YBCO 体系氧含量的研究结果,体系的正交畸变度也随着氧含量变化而变化,而正交畸变度将直接影响材料的超导性能. 对本实验而言, XRD 结果表明三价稀土离子 Gd 作 Y 位替代后,并未对系统的晶格结构产生大的影响,即各替代样品仍保留了 YBCO 体系超导所需的单相正交结构<sup>[18]</sup>.

然而,仔细考察图 1,我们会发现,随着 Gd 含量的增加,各衍射峰明显向小角度移动. 这可能是由于 Gd 离子半径较 Y 离子半径大所致,前者离子半径的典型值为 0.094nm,后者的典型值为 0.090nm. 因此,随 Gd 离子含量的增加,  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  体系相应的晶格参数和晶胞体积也相应增加. 为此,根据 XRD 实验结果,我们计算了相应晶胞参数的变化,结果列于表 1. 可以看到,随着 Gd 含量的增加,晶格参数是增加的,这表明 Gd 离子的进入替代了 Y 离子. 相应的晶胞体积也是明显增加的,晶胞体积的变化等效于一种化学压力的变化,这将影响到各原子间键长和键角,而任何晶体结构上的微小变化,

都会引起各个晶位电子结构的变化,因而将影响到体系的电子输运和相关物理性能.

表 1 不同 Gd 含量的  $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  样品晶格参数和晶胞体积

$x$	$a/0.1\text{nm}$	$b/0.1\text{nm}$	$c/0.1\text{nm}$	$V/10^{-3}\text{nm}^3$
0	3.81874	3.88610	11.68216	173.36332
0.2	3.82486	3.88951	11.68437	173.8264
0.5	3.82781	3.89150	11.69203	174.16357
1.0	3.83947	3.90145	11.71136	175.43032

### 3.2. $Gd^{3+}$ 替代含量对体系超导电性的影响

为看到 Gd 替代导致晶胞参数和晶胞体积增加对体系超导电性的影响,我们测量了各实验样品超导转变温度随 Gd 替代含量的变化.图 2 给出了各替代样品的超导转变温度  $T_c$  随 Gd 含量  $x$  的变化关系.可以看到,随着 Gd 离子含量  $x$  的增加, $T_c$  是增加的.这一结果与 Chen 等人<sup>[18]</sup>关于多种稀土离子替代 Y 位离子半径对体系输运特性的影响是一致的.稀土离子替代体系  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $R = Tm, Dy, Eu, Gd, Nd$ ) 的  $T_c$  随稀土离子半径增加而增加,替代离子磁性没有影响到  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  体系的超导电性,这表明超导电子和 4f 电子之间的磁相互作用非常微弱.这一点与常规超导体不同,其临界温度强烈的受磁矩所抑制<sup>[19]</sup>.对于作 Cu 位替代的化合物,用比例很少的 3d 磁性金属离子替代 Cu 也会使得  $T_c$  和正常态的磁化率发生急剧的变化<sup>[20]</sup>.在 YBCO 超导体中,人们也观察到了混合稀土替代导致了临界电流变化的实验结果.例如,Jim 等人<sup>[21]</sup>曾在对  $Y_{0.8}R_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $R$  为稀土离子)的研究中,发现在 77K 0.9T 磁场下,当  $R$  为 Sm, Eu, Gd 时,样品的临界电流密度较 YBCO 提高了 2.6 倍,当  $R$  为 Nd, Ho, Er 时提高了 1.6—1.8 倍,而当  $R$  为 Tm, Yb, Lu 时提高了 1.2—1.5 倍.近年来,人们又通过多种稀土离子进行混合替代,制备了  $(Nd_{1/3}Eu_{1/3}Gd_{1/3})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  类材料,临界电流密度大为提高.诸研究结果表明,除了 Nd 以外,临界电流密度是随离子半径减小而减小,且与其离子磁性无关,这也是本工作的着眼点之一,以期为混合稀土  $Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  体系输运特性的研究提供进一步的实验证据.

### 3.3. 正电子寿命谱的实验结果及其局域电子密度的变化

图 3 给出了本实验样品的正电子寿命谱实验结

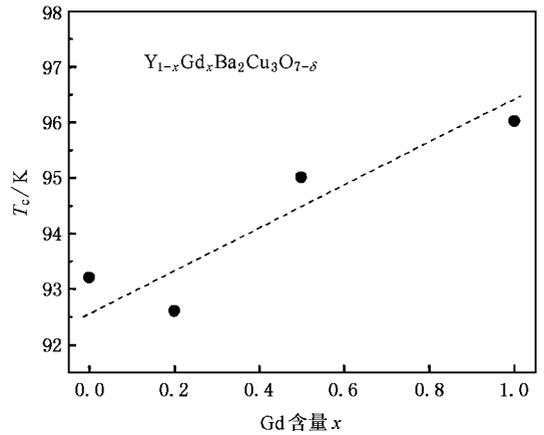


图 2 实验样品超导转变温度  $T_c$  随 Gd 含量  $x$  的变化

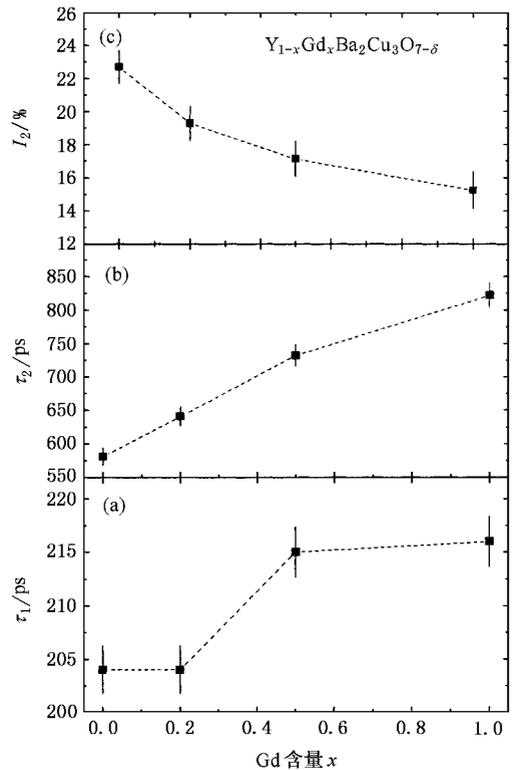


图 3 正电子寿命参数随 Gd 含量  $x$  的变化

果.可以看到,整体而言,各寿命参数存在很强的 Gd 含量依赖关系,短寿命分量  $\tau_1$  和长寿命分量  $\tau_2$  随 Gd 含量的增加而增加,而长寿命分量的相应强度  $I_2$  则随 Gd 含量的增加而减小.这里,从数值上来讲,短寿命分量  $\tau_1$  的变化在 204—216ps 之间,长寿命分量  $\tau_2$  的变化在 581—822ps 之间.对正电子而言,当进入凝聚态物质中与周围物质达到热平衡并存在一段时间后,将最终与介质中的一个电子湮

没。铜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着多种缺陷,缺陷内缺少离子实,电子的再分布会在这些缺陷处造成负的静电势,因此,这样的缺陷会强烈地吸引正电子,而使正电子处于束缚状态。从量子力学的观点看,正电子的湮没率正比于  $e^+$  和  $e^-$  波函数的交迭积分。因此,物质的微观结构及其变化对  $e^+$  和  $e^-$  波函数产生很大影响。正电子湮没的概率与它到达处的电子密度有关,电子密度大的区域,正电子很快湮没而放出  $\gamma$  光子。在不同材料中或材料相同但相结构不同的物质中,各处的电子密度是不同的,因此正电子到达材料中各处的湮没寿命也就不同。根据二态俘获模型<sup>[22]</sup>,正电子在固体材料内的湮没分为自由态(布洛赫态)的本征湮没和缺陷俘获态的俘获湮没。对铜氧化物超导体的大量研究表明,正电子在自由态的湮没主要是正电子在完整晶格点阵中的湮没,典型的正电子寿命值为 160—200ps,该寿命值的变化反映材料本征结构的变化;而缺陷俘获态的湮没主要发生在介质的缺陷处。Polity 等人<sup>[23]</sup>利用正电子对半导体缺陷的研究表明,对于空位型缺陷来说,俘获系数由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俘获是明显的,由于库仑力的作用在负电性空位的俘获大大提高。根据缺陷的性质,分为浅俘获区和深俘获区。在浅俘获区,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。浅俘获区如氧空位、孪晶界、位错等缺陷,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,正电子寿命值为 200—300ps。深俘获区如孔隙、晶粒间界、空位等,正电子寿命在 500ps 以上。正电子在超导体中湮没时,往往有选择地在某些区域与电子发生湮没,对 Y 系超导体的研究表明<sup>[5]</sup>,正电子的密度分布在 Cu-O 链区具有最大的分布权重,因此正电子寿命结果主要给出链区的局域电子密度分布信息。

对照本实验结果,根据正电子在各湮没区寿命的典型值,我们有理由认为,短寿命分量  $\tau_1$  是正电子在完整晶格和浅俘获区湮没寿命的权重平均值。按照 Seeger 的二态俘获模型,短寿命分量  $\tau_1$  与自由态湮没寿命  $\tau_f$ 、俘获态湮没寿命  $\tau_v$ 、缺陷浓度  $C_v$  以及缺陷俘获系数  $\mu_v$  有关,即

$$\tau_1 = \tau_f + \tau_f \mu_v C_v (\tau_v - \tau_f) \quad (1)$$

由于实验样品具有相同的晶格结构,而俘获系数  $\mu_v$

依赖于缺陷的类型,因此  $\tau_1$  的变化主要受缺陷浓度  $C_v$  的影响。随 Gd 离子含量的增加,体系晶胞体积的增加会引起 Cu-O 链上空位浓度的增加,而且短寿命分量相应的强度  $I_1$  ( $= 1 - I_2$ ) 随 Gd 含量的增加反映了正电子在具有浅俘获区性质的空位处的湮没权重增加,即浅俘获区空位浓度增加。而对正电子长寿命分量  $\tau_2$  在 581—822ps 之间,反映了正电子在深俘获区——电子密度较低的空位、空位团以及氧空位的湮没的过程。正电子寿命随 Gd 含量的增加而单调增加。由于所有样品均在相同的条件下制备,因而各样品中的位错、裂缝、空隙和晶粒间隙的分布大致相同,这些缺陷对正电子湮没的贡献大体是一样的,而随 Gd 含量的增加使得晶胞体积增加,引起 Cu-O 链区氧空位浓度的变化以及 Cu 原子和 O 原子周围电子密度的变化。一般而言,对 YBCO 体系, 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,应当看到,长寿命强度  $I_2$  的单调减小,反映了深俘获区的空位型缺陷发生聚合,使正电子湮没处的电子密度降低,这也是  $\tau_2$  增加的一个重要原因。相关的 Cu-K $\alpha$  吸收边实验也证明了 Cu 位的电子密度随稀土离子 R 的 4f 电子数的改变而变化, Cu(2)- $\alpha$  (1 2 3) 的平均键长随 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<sup>[24]</sup>。因此有理由相信,由于离子 Gd 和 Y 半径的不同, Gd 含量的改变其实是一种离子半径效应,因此无论是正电子结果还是超导转变温度,都与稀土离子替代体系 RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 所表现出的离子半径效应相符合<sup>[18]</sup>。正电子寿命结果对介质的结构相变相当敏感,在发生结构相变时,正电子寿命谱会急剧变化<sup>[25]</sup>。在所研究的样品中,正电子寿命的单调增加,没有出现结构相变所表现出的突变,也印证了 XRD 结果的实验结果,即体系仍保持正交相结构。

超导铜氧化物材料具有钙钛矿型的晶体结构,都包含一个或多个 CuO 层以及一定的蓄电库结构。CuO<sub>2</sub> 面在高  $T_c$  超导体中占有重要地位,被认为是导电层。根据电荷转移模型, Cu-O 链区作为电荷库层的重要组成部分,其电子局域密度的分布将会影响电荷向导电层(CuO 面)的有效输运,从而对材料的超导电性产生影响。通过正电子寿命的测量则可以了解到 Cu-O 链区的局域电子密度分布及变化。由局域电子密度的公式

$$n_e = \frac{1}{\pi r_0^2 c} \frac{1}{\tau_m}, \quad (2)$$

其中  $r_0$  为电子的半径,  $c$  为光速, 可知  $n_e$  与正电子平均寿命  $\tau_m$  ( $= \tau_1 I_1 + \tau_2 I_2$ ) 成反比. 正电子平均寿命反映晶格内电子平均密度的信息. 由于平均寿命不依赖于具体的湮没模型, 受寿命谱成分细节变化的影响较小, 具有普遍的稳定性和可靠性, 从而利用 (2) 式可以得到可靠的介质内部电子结构和缺陷分布的细节. 为此, 利用正电子实验结果, 我们计算了 Gd 替代样品的局域电子密度  $n_e$  随替代量  $x$  的变化关系 (图 4 所示). 这里, 曲线反映了 Gd 替代样品的  $n_e$  随  $x$  增大总体呈下降趋势. 据李等人<sup>[26]</sup>利用正电子寿命谱和 Doppler 展宽谱对 Y 系掺 Eu 样品应力钉扎机理的研究结果, 表明正电子寿命的变化反映了 Cu-O 链上因晶格失配造成的应力场的变化. 对于掺 Gd 样品, 随着 Gd 含量的增加, 晶胞体积随替代浓度  $x$  的增加而增大, YBCO 和  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的富集区出现, 缺陷数量减少, 电荷库区 Cu-O 链上局域电子密度随替代浓度  $x$  的增加而减小, 即局域化程度降低. Cu-O 链区作为电荷库层, 其电子局域密度的分布将会影响电荷向导电层 (CuO 面) 的有效运输, 因而会对体系的超导电性能产生影响. 图 5 直接给出了体系超导转变温度  $T_c$  和局域电子密度  $n_e$  的对应关系, 它反映了 Cu-O 链区的局域电子密度对超导转变温度的影响, 即随着链区局域电子密度  $n_e$  的减小, 超导转变温度  $T_c$  是增加的. 这反映了 Gd 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) 浓度发生了再分布, 相对 Cu 位而言, O 位空位增加, 但这种变化没有破坏体系超导电性所需要的电荷库层 (Cu-O 链) 和导电层 (CuO<sub>2</sub> 面) 之间的耦合, 晶体结构仍为超导的正交相, 使得体系的超导电性得以维持, 并且  $T_c$  表现出增加的结果. 这一结果表明半径较大的 Gd 离子作 Y 位掺杂, 随 Gd 含量的逐渐增加所引起的电子局域密度的变化与 Y 位稀土离子全替代的离子半径效应结果一致<sup>[18]</sup>. 表明 Gd 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.

## 4. 结 论

系统研究了具有混合稀土特征的 ( $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x$ )  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导体系的晶体结构、局域电子结构和

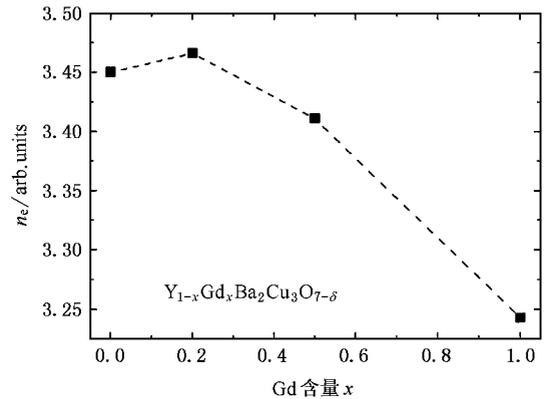


图 4 电子局域密度  $n_e$  随 Gd 含量  $x$  的变化

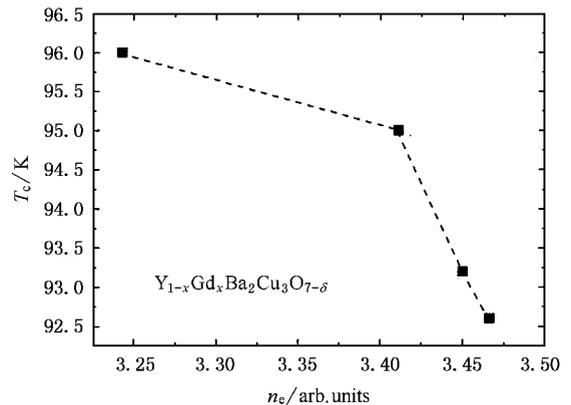


图 5 超导转变温度  $T_c$  随电子局域密度  $n_e$  的变化

超导电性. 结果表明, 随着 Gd 含量的增加,  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的晶胞体积也随之增加, 但所有样品均保持与 YBCO 样品相同的单相正交结构特征. 利用正电子湮没实验得到 Cu-O 链处局域电子密度  $n_e$  随 Gd 含量增加而减小的实验结果, 反映了 Gd 含量引起晶胞结构参量的变化不仅改变了 Y 位的电子密度, 同时也影响了 Cu-O 链周围的电子密度分布. 局域电子密度  $n_e$  随 Gd 含量浓度  $x$  的增加而减小, 而超导转变温度  $T_c$  随局域电子密度  $n_e$  的减小而增加. 这一点与此前人们关于 Cu 位替代的结果不同, 可能反映了 Gd 含量改变了体系的局域电子结构, 改善了 Cu-O 链与 CuO<sub>2</sub> 面之间的耦合, 使得体系的超导转变温度略有升高, 这也可能是近年来人们关于混合稀土铜氧化物体系具有较高临界电流密度的原因之一.

感谢中国科学院物理研究所董成研究员和郭娟博士在 XRD 测试方面给予的帮助.

- [ 1 ] Li P L , Zhang J C , Cao G X *et al* 2004 *Phys. Rev. B* **69** 224517
- [ 2 ] Liu L H , Dong C , Deng D M *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 769 [ in Chinese ] 刘丽华、董成、邓冬梅等 2001 物理学报 **50** 769 ]
- [ 3 ] Mohammadizadeh M R and Akhavan M 2004 *The European Physical Journal* **422** 321
- [ 4 ] Li L W , Cao S X , Li W F *et al* *Acta Phys. Sin.* ( in Chinese ) ( in press ] 李领伟、曹世勋、李文峰等 2005 物理学报 ( 出版中 ) ]
- [ 5 ] Jean Y C , Sundar C S , Bharathi A *et al* 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 1593
- [ 6 ] von Stetten E C , Berko S , Li X S *et al* 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2198
- [ 7 ] Chakraborty B 1989 *Phys. Rev. B* **39** 215
- [ 8 ] Bharathi A , Sundar C S and Hariharan Y 1989 *J. Physical Condensed Matter* **1** 1467
- [ 9 ] Nishchenko M M , Likhtorovich S P , Drozd V A *et al* 2002 *Theoretical and Experimental Chemistry* **38** 162
- [ 10 ] Chen Z P , Zhang J C , Cheng G S *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 550 [ in Chinese ] [ 陈镇平、张金仓、程国生等 2001 物理学报 **50** 550 ]
- [ 11 ] Chen Z P , Cao S X , Cao G X *et al* 2002 *Material Letter* **57** 374
- [ 12 ] Dong C , 1999 *J. Appl. Crystallogr* **32** 838
- [ 13 ] Tarascon J M , Arboux P B , Miceli P F *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7458
- [ 14 ] Horland R S , Ceballe T H , Laderman S S *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **39** 9017
- [ 15 ] Li P L , Zhang J C , Cao G X *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1223 ( in Chinese ) [ 李平林、张金仓、曹桂新等 2004 物理学报 **53** 1223 ]
- [ 16 ] Kwok W K , Crabtree G W , Umezawa A *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **37** 106
- [ 17 ] Zhang J C , Cui Y J , Deng D M *et al* 1999 *Phys. Lett. A* **263** 452
- [ 18 ] Chen Z P , Zhang J C , Cao G X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2150 [ in Chinese ] [ 陈镇平、张金仓、曹桂新等 2002 物理学报 **51** 2150 ]
- [ 19 ] Buchner B , Callieb U , Jostamdt H D *et al* 1990 *Solid State Commun.* **73** 357
- [ 20 ] Thomas J and Kistenmacher 1988 *Solid State Commun.* **65** 981
- [ 21 ] Jin S , Tiefel T H and Kammlott G W 1991 *Physica C* **173** 75
- [ 22 ] Seeger A 1973 *J. Phys.* **3F** 248
- [ 23 ] Polity A and Rudolf F 1999 *Phys Rev. B* **59** 10025
- [ 24 ] Udayan De , Sanyal D and Chaudhuri S 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14519
- [ 25 ] Linwei Li , Shixun Cao , Fen Liu *et al* 2005 *Physica C* **418** 43
- [ 26 ] Li Y , Wang G B , Tang C G *et al* 1997 *Science in China A* **27** 667 ( in Chinese ] 李阳、王耕波、唐春光等 1997 中国科学( A 辑 ) **27** 667 ]

# Phase structures and local electron structures of Gd-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ systems<sup>\*</sup>

Chen Zhen-Ping<sup>1)†</sup> Xue Yun-Cai<sup>1)</sup> Su Yu-Ling<sup>1)</sup> Gong Shi-Cheng<sup>1)</sup> Zhang Jin-Cang<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*(Department of Technology and Physics, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)*

<sup>2)</sup>*(Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200463, China)*

(Received 4 March 2005; revised manuscript received 4 April 2005)

## Abstract

The Gd substituted  $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  systems are studied systematically by positron annihilation and x-ray diffraction. The x-ray results show that the crystal parameters and crystal volume of the systems increase with the increase of Gd content. However, all the substituted samples maintain the single orthorhombic phase as  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) sample does. The positron annihilation results show that positron lifetimes depend on the Gd content strongly. According to the positron annihilation result, the local electronic density on Cu-O chain is calculated. The result shows the local electronic density decreases with the increase of the Gd content, while the  $T_c$  increases with the decrease of the local electronic density. The relationship between the local electronic density and superconductivity is different from the substitution on Cu site, which may be one of the reasons why the mixed rare earth cuprate superconductor has a higher critical electric current density than the YBCO. These experimental results give the corresponding positron experiment data for the application of cuprate superconductors and study of the mechanism.

**Keywords** : superconductivity, positron annihilation, phase structure, local electronic density

**PACC** : 7400, 7870B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274049), the Natural Science Foundation of Henan (Grant No. 0411023100), the Basic Research Plan on Natural Science of the Education Department of Henan Province (Grant No. 2004922024) and the Plan for the Top Youth Teachers of the Universities in Henan (Grant No. 104).

<sup>†</sup>E-mail : czhping@zzuli.edu.cn