

YBa_{2-x}Pr_xCu₃O_{7-δ} 体系中的 Pr 替代效应*

许祝安 张宣嘉 庄飞¹⁾ 张小俊 王劲松 张其瑞

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

1) (杭州师范学院物理系, 杭州 310012)

(1994年4月7日收到)

报道了 YBa_{2-x}Pr_xCu₃O_{7-δ} (0 ≤ x ≤ 0.15) 体系的超导电性和正常态输运性质的测量. 实验结果表明随着 Pr 在 Ba 晶位替代量的增加, 超导转变临界温度 T_c 和由 Hall 系数推算的荷电载流子浓度 P_H 均单调下降. 通过与 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 和 Nd_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系的比较研究, 作者发现上述三个体系的 T_c 变化均与载流子浓度的变化相关联. 作者进而提出, 在 YBa_{2-x}Pr_xCu₃O_{7-δ} 体系中 Pr 的空穴填充效应导致可迁移空穴浓度下降, 从而压制 T_c; 而在 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系中载流子浓度的下降则是主要来源于 Pr 替代对空穴的局域作用, T_c 同样被压制. Pr 的拆对效应不明显.

PACC: 7470V; 7410

1 引言

LnBa₂Cu₃O_{7-δ} (Ln 是除 Ce, Tb 和 Pm 以外的稀土元素) 具有与 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 异质同构的 123 相结构. 除 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 为反铁磁绝缘体 (其 Neel 温度 T_N ~ 17K)^[1] 以外, 其余的体系均具有 T_c ~ 90K 的高温超导电性. 这说明处于 Y 位晶格的稀土元素的磁性对 123 相结构的超导电性没有直接的破坏作用. 相比之下, Pr 替代 Y 导致 T_c 剧烈下降的行为很反常, 已引起人们的广泛研究. 人们相信通过揭示 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 中超导电性淬灭的内在原因可以为寻求高温超导的物理机制提供线索.

对 (Y_{1-x}Pr_x)Ba₂Cu₃O_{7-δ} 体系的磁化率^[2], Hall 效应^[3]等测量以及 Ca 替代 Pr 的实验研究^[4]曾认为 Pr 具有大于 +3 价的价态. 因此人们提出了 Pr 抑制 T_c 的空穴填充机制^[2,3,4]. 然而近边 X 射线吸收谱 (XANES)^[5]、电子能量损失谱 (EELS)^[6]、光发射谱 (XPS)^[7] 等最为直接、可靠的测量表明 Pr 仍为 +3 价态, 除迁移空穴外 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 中还存在局域的空穴. 而且在晶场理论内 +3 价态的 Pr 与磁化率测量为数据并不矛盾^[8]. 至于 Hall 效应测量和 Ca 替代的实验也可以用空穴局域的机制来解释, 并不需要假设 Pr 为 +4 价态^[8]. 因此建立在 Pr 为 +4 价态基础上的空穴填充模型不能完全解释 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系的实验数据. 在 Pr 为 +3 价态和 Pr4f 电子与 CuO₂ 平面中 O2p 电子存在杂化的基础上, 人们提出了 Pr 的空穴局域机制^[9]和 Pr 的拆对机制^[10]. 虽

* 国家超导联合研究开发中心资助的课题.

然 Pr 淬灭超导电性的物理机制还不很清楚,但是越来越多的实验和理论研究表明 Pr 4f 轨道与 CuO_2 平面中的 O2p 轨道杂化是解释 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的实验数据所必需的^[8]。

作者在此报道 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的超导电性和正常态输运性质,对替代在 Ba 晶位的 Pr 元素的作用进行了探讨。一方面,Pr 替代+2 价的 Ba 后 Pr 的多余电子将填充空穴。另一方面,处于 Ba 晶位的 Pr 与其在 Y 位情形相比,Pr 与 CuO_2 平面的耦合减弱,因为 Ba 层中有 O(4) 原子,它优先与 Pr 成键。实验结果表明该体系的 T_c 和可迁移空穴浓度 P_H 均随着 Pr 含量的增加而很快下降。通过与 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 $T_c(x)$, $P_H(x)$ 行为的比较,可以发现三者有很相近的 T_c - P_H 关系。因而作者认为在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中 T_c 的下降主要原因是由 Pr 替代引起的有效载流子浓度的减小,Pr 的拆对效应则不明显。

2 实验方法

采用固相反应法合成了名义组分为 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.10, 0.15$) 的样品。先把按化学计量比的 Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaCO_3 和 CuO 粉末(均为分析纯)充分研磨后,于 $890-910^\circ\text{C}$ 空气中预烧 24h。取出重新研磨,压片,再在 940°C 左右空气中烧结 24h,随炉冷却至 600°C 时再于氧气氛中退火 10h,然后随炉冷却至室温。

采用配有 $\text{Cu}(K\alpha)$ 靶的 RIGAKU 型转靶 X 射线衍射仪对样品作粉末 X 射线衍射。分别采用直流四端引线法和交流互感法测量样品的电阻率和交流磁化率的温度关系。在 1.8T 的稳定磁场中进行 Hall 效应测量,测量过程中温度漂移小于 0.05K。

3 实验结果与讨论

室温粉末 X 射线衍射表明 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 样品均为单相的 123 相正交结构。这说明 Pr 原子确实已进入了 Ba 晶位。而且样品的正交畸变程度随 Pr 含量的增加而缓慢地变弱,但直至 $x = 0.15$ 样品仍保持正交结构。

对样品的电阻率-温度关系测量表明样品的正常态电阻温度系数 $\frac{d\rho}{dT}$ 为正。随 Pr 含量 x 增加,电阻温度系数减小,超导临界温度 T_c 单调下降。图 1 给出了该体系的 T_c - x 关系,以及与 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的比较。这里 T_c 为电阻转变的中点温度或交流磁化率转变的起始温度。实际测量表明这两种方法确定的 T_c 值一致,有效地表征了铜氧化物超导体的体超导性质。 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 T_c - x 实验数据引自文献[8]。从图 1 可以看到, $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 $T_c(x)$ 关系十分相似, T_c 均随 x 增加而单调下降,但前者的 T_c 下降幅度 $|\Delta T_c(x)|$ 略大于后者的。这说明处于 Ba 位的 Pr 与 Y 位的 Pr 一样破坏 123 相结构的高温超导电性,甚至破坏程度更严重。

对 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的正常态 Hall 效应测量(测量温度为 100K)表明迁移载流子浓度 P_H 随 Pr 含量 x 增加而很快地下降,如图 2 所示。这里 P_H (Hall 数)定义

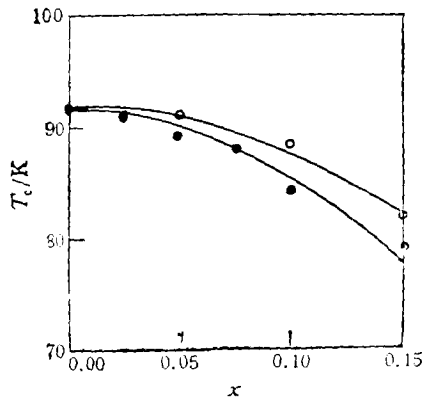


图1 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系的 T_c - x 关系 ●为 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ○为 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

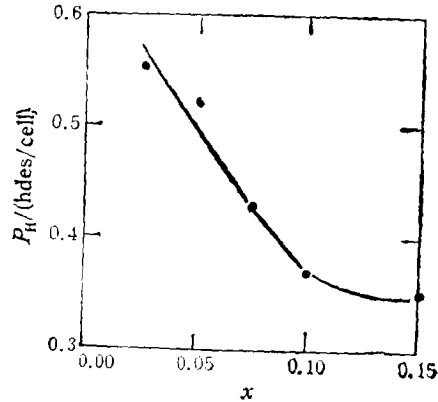


图2 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系的 P_H - x 关系 ($P_H = \frac{v_{cell}}{R_H e}$)

为 $P_H \equiv \frac{v_{cell}}{R_H e}$, 代表了每单胞中的可迁移空穴数, 式中 v_{cell} 为 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的单胞体积 (因单胞体积随 x 变化很小, 为计算方便, 常取 $x=0$ 时的 V_{cell} 值进行 P_H 计算.), R_H 为测量到的 Hall 系数. Matsuda 等^[3]从 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系的 Hall 效应测量所得的 $P_H(x)$ 数据与作者的结果很相近. 众多实验研究已证实 123 相体系中由 100K 左右的 Hall 系数所给出的迁移空穴浓度 P_H 与化学碘滴定方法所得到的空穴浓度符合较好, P_H 是一个能较可靠地表征铜氧化物的有效载流子浓度的物理量^[10].

虽然在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中载流子浓度 P_H 均随 x 增加而下降, 但 Pr 替代的作用机制却不尽相同. 一般认为, 处于 Y 位的 Pr 原子的 4f 电子与 Cu-O 平面中的电子存在杂化, 从而导致 CuO_2 平面中的空穴被局域, 所以尽管 Pr 为 +3 价态也会使有效载流子浓度下降^[9]. 而 Pr 替代 +2 价的 Ba, Pr 的多余电子就会填充空穴, 导致空穴浓度下降; 而且 Pr 替代 Ba 会使 O(4) 原子偏离其最佳位置, 影响到作为“电荷库”层的 Cu-O 链与导电的 CuO_2 平面之间的电荷转移. Ba 位 Pr 替代的这些效应的总效果都是使 CuO_2 平面中的迁移空穴浓度下降, 其作用十分类似于 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中 Nd 替代 Ba 的作用^[11]. 作者还认为, Ba 晶位的 Pr 原子与 Cu-O 平面的耦合相对较弱, 故在 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中 Pr 4f 电子与 CuO_2 平面中电子的杂化变得不重要. 所以, 在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中 Pr 4f 电子的杂化效应导致 P_H 下降, 而在 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系中则由于 Pr 或 Nd 的空穴填充效应以及对 O(4) 的影响而使 P_H 下降.

作者进一步对上述三个体系的 T_c - P_H 关系进行了比较, 如图 3 所示. $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系的 T_c 和 $P_H(x)$ 数据引自文献[11], Hall 效应测量温度均为 100K. 从图 3 可以发现, 三个体系的 $T_c(P_H)$ 实验点都几乎落在同一条类抛物线型的曲线上. 作者曾在众多的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 元素替代体系中发现类似的 T_c 与 P_H 之间的对应关系, 这说明载流子浓度是决定 T_c 的一个内禀物理量^[12]. 我们的实验结果说明 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系也与 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 体系一样是由于载流子浓度的下降

而导致 T_c 的压制, 而 Pr 的拆对效应不显著。假如 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Pr 具有拆对效应, 则其 T_c-P_H 实验点必将明显地向下偏离 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的实验曲线, 图 3 的结果几乎可以排除这种可能性。因而 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Pr 对 T_c 的压制应主要归结为 Pr 4f 电子与 Cu-O 平面中电子的杂化而产生的空穴局域化。我们的实验结果还表明无论是源于空穴填充效应还是来源于空穴局域化效应的迁移空穴浓度下降对 T_c 的压制都是相同的, 其 T_c-P_H 关系是完全相近的。

综上所述, 作者对 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的超导电性和正常态输运性质进行了测量, 并与 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 两个体系进行了对比研究, 结果发现三者的 T_c-P_H 关系十分相近。作者认为在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中 T_c 的下降均是由于 Pr 替代引起的载流子浓度的下降, 而 Pr 的拆对效应并不明显。在 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中 P_H 下降归因于 Pr 的空穴局域化效应, 而在 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 P_H 的下降主要来源于 Pr 的空穴填充效应。

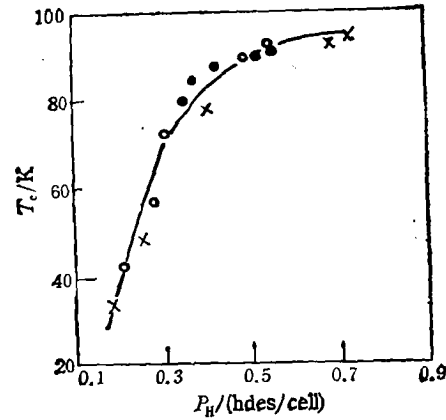


图3 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 T_c-P_H 关系 ○为 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系; ●为 $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系; ×为 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系

- [1] A. Kebede, C. S. Jee, J. Schwegler *et al.*, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4453.
- [2] C. S. Jee, A. Kebede, D. Nichols *et al.*, *Solid State Commun.*, **69**(1989), 379.
- [3] A. Matsuda, K. Kineshita, T. Ishii *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2910.
- [4] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.
- [5] L. Soderholm and G. L. Goodman, *J. Solid State Chem.*, **81**(1989), 121.
- [6] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 4823.
- [7] J. S. Kang, J. W. Allen, Z. X. Shen *et al.*, *J. Less-Common Metals*, **148**(1989), 121.
- [8] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.*, **7**(1992), 1917.
- [9] J. B. Torrance and R. M. Metzger, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1515.
- [10] N. P. Ong, in *Physical Properties of High Temperature Superconductor II*, ed D. M. Ginsberg, World Scientific Publishing Co. (1990), p. 459.
- [11] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L607.
- [12] 张其瑞、许祝安、王劲松等, *中国科学(A辑)*, **23**(1993), 409.

EFFECTS OF Pr SUBSTITUTION IN $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ SYSTEM

XU ZHU-AN ZHANG XUAN-JIA ZHUANG FEI ZHANG XIAO-JUN

WANG JIN-SONG ZHANG QI-RUI

*(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)**(Received 7 April 1994)***ABSTRACT**

The measurements of superconductivity and normal state transport properties of $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system is reported. The experimental results show that both the superconducting transition temperature (T_c) and the charge carrier concentration (P_H) deduced from the Hall coefficient of the samples drop monotonously with the increase of Pr content. Comparing with the data of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ systems, it is found that the variations of T_c in all the three systems are connected with the changes of the carrier density. We suggest that the suppression of T_c in $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system is caused by the decrease of the mobile hole density induced by Pr's hole-filling effects, while the depression of the mobile hole density, therefore T_c in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system is due to the Pr's hole-localization effects. The pair-breaking effect of Pr is insignificant in these systems.

PACC: 7470V; 7410