

LaBaCu₂O_{5-δ} 氧化物超导体的压缩特性

王尧基 胡静竹 王文魁¹⁾

(中国科学院物理研究所)

1987 年 12 月 29 日收到

本文对 La-Ba-Cu-O 超导体的压缩特性进行了实验测量及理论计算, 并利用所获实验数据写出了其 Bridgman 状态方程。

一、引 言

加压使某些氧化物超导体的超导转变温度 T_c 增加^[1,2], 引起了人们对氧化物超导体高压研究的兴趣。由于晶格的压缩, 使超导体的声子谱及电子态密度发生变化, 可能引起 T_c 的变化, 所以测量该材料的压缩特性对超导性质改变及相应机制的研究有很大帮助。但目前尚未见到有关氧化物超导体压缩特性研究的报道, 为此我们进行了 La-Ba-Cu-O 超导体的压缩率的实验测量和理论计算。

二、实 验 方 法

首先将 La, Ba, Cu 的氧化物按比例混合, 经过预处理及空气中高温烧结, 获得标识成份为 LaBaCu₂O_{5-δ} 的超导样品。

利用金刚石对顶压砧进行高压 X 射线衍射实验, 原位测量样品在不同压力下的衍射数据, 并由此计算出晶格参数及晶胞体积^[3]。X 射线源为 MoK_α, 每个压力的曝光时间为 70—100h。高压实验时样品研磨成细粉, 以 Si 油作为传压介质, 以保证样品受压均匀, 压力标定采用内标法, 即红宝石荧光 R_1 线的压力线性红移法。

三、实 验 结 果

经过高温烧结获得的样品, X 射线结构分析表明, 其主相为四方结构, 晶格参数分别为 $a = 0.3917\text{nm}$, $c = 1.1751\text{nm}$ 。低温测试得到超导转变温度为 $T_c = 15\text{K}$ 。

高压 X 射线衍射实验的压力范围为 0—7.1GPa。在此压力范围内对 10 个不同压力点拍摄样品的 X 射线衍射照片, 根据指标化结果定出了各压力下的晶格参数, 并由此算出晶胞体积。

¹⁾ 中国高等科学技术中心(世界实验室)凝聚态和辐射物理分中心。

实验测出的各压力下的晶格参数及晶胞体积比 (压力下的晶胞体积与常压下的该晶胞的体积之比 V/V_0) 分别列于表 1。

表 1 不同压力下 $\text{LaBaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ 样品的晶格常数和晶胞体积比的实验值和理论值

P (GPa)	a (nm)	c (nm)	$V/V_0(\text{obs})$	$V/V_0(\text{calc})$
0.0001	0.3918	1.1763	1	1
0.55	0.3891	1.1731	0.984	0.9863
1.51	0.3883	1.1734	0.980	0.9741
1.918	0.3874	1.1674	0.970	0.9706
2.19	0.3871	1.1675	0.969	0.9686
3.425	0.3859	1.1722	0.967	0.9614
3.836	0.3870	1.1621	0.964	0.9594
5.617	0.3848	1.1557	0.948	0.9529
6.03	0.3857	1.1575	0.954	0.9516
7.1	0.3851	1.1584	0.958	0.9487

四、状态方程

用 Bridgman 状态方程^[4]

$$-\frac{\Delta V}{V_0} = aP + bP^2, \quad (1)$$

可以拟合实验数据,通过最小二乘法分别定出

$$\begin{aligned} a &= 1.262 \times 10^{-2} (\text{GPa}^{-1}), \\ -b &= 8.897 \times 10^{-4} (\text{GPa}^{-2}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $-\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{V - V_0}{V_0}$, P 以 GPa 为单位。由 Slater^[5] 给出的方法,计算出 Grüneisen 常数 γ_0 为

$$\gamma_0 = -\frac{b}{a^2} - \frac{2}{3} = 4.92.$$

将 Anderson 状态方程^[6]

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \left(\frac{P}{B_0}\right) + m \left(\frac{P}{B_0}\right)^2 - n \left(\frac{P}{B_0}\right)^3 + \dots, \quad (3)$$

与 Bridgman 状态方程比较,并根据 B_0 及 B'_0 的定义,得出体弹模量为

$$B_0 = -V \frac{\partial P}{\partial V} = \frac{1}{a} = 79.2 (\text{GPa}),$$

以及体弹模量的一阶压力导数

$$B'_0 = \frac{dB_0}{dP} = -1 - \frac{2b}{a^2} = 10.2.$$

图 1 给出了实验点及拟合 Bridgman 状态方程的 P - V 图。

从另一个角度,即从热力学原理出发,亦可获得该材料的 P - V 关系。 La-Ba-Cu-O 化合物属于离子晶体,离子晶体的结合能可写为

$$U = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \sum_i' \frac{q_i}{p_i} + ce^{-r/\rho}, \quad (4)$$

其中第一项为 Coulomb 势,第二项为 Born-Meyer 重叠排斥势, N_A 为 Avogadro 常数,

ϵ_0 为真空介电常数, $-q$ 为参考中心离子的电荷, q_i 为第 i 个离子的电荷, r 为最近邻距离, p_i 为第 i 个离子到参考中心离子的距离 r_i 与最近邻距离 r 之比, 即 $p_i = \frac{r_i}{r}$, c, ρ 分别为常数, 可由实验或理论分别定出.

利用平衡条件

$$\left. \frac{du}{dr} \right|_{r=R_0} = 0,$$

并设 $\eta = \frac{r}{R_0}$,

$$\alpha = \frac{q}{R_0} \sum_i' \frac{q_i}{p_i},$$

则 (4) 式可写成

$$u(\eta) = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \alpha' \left[\frac{1}{\eta} - \frac{\rho}{R_0} e^{-\frac{R_0}{\rho}(\eta-1)} \right], \quad (5)$$

其中 α' 为 Madelung 常数与 R_0 之比.

根据热力学公式以及晶胞体积比 V/V_0 与最近邻距离比 $\eta = r/R_0$ 的近似关系, 有

$$\begin{aligned} P &= -\frac{du}{dV} = -\frac{1}{3V_0\eta^3} \frac{du}{d\eta} \\ &= -\frac{N_A\alpha'}{12\pi\epsilon_0 V_0} \frac{1}{\eta^2} \left[-\frac{1}{\eta^2} + e^{\frac{R_0}{\rho}(1-\eta)} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

由 (6) 式进行数值计算, 也可获得 P - V 关系, 计算结果列于表 1, 与实验基本符合.

五、几点讨论

将实验所得的晶格参数 a, c 分别做线性拟合, 得

$$a(P) = 0.3897 - 7.657 \times 10^{-4}P, \quad (7)$$

$$c(P) = 1.1752 - 2.817 \times 10^{-3}P, \quad (8)$$

其中 a, c 的单位为 nm, P 的单位为 GPa. 由 (7), (8) 式可得 a, c 的相对变化为

$$\frac{a(P)}{a_0} = 0.995 - 1.954 \times 10^{-3}P, \quad (9)$$

$$\frac{c(P)}{c_0} = 0.999 - 2.395 \times 10^{-3}P. \quad (10)$$

a, c 轴的相对压缩率分别为 $1.954 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$ 和 $2.395 \times 10^{-3} \text{GPa}^{-1}$, 相差约为 20%.

a, c 轴的相对压缩率反映出 c 轴较 a 轴易压缩, 这可以认为是由于离子缺位造成的,

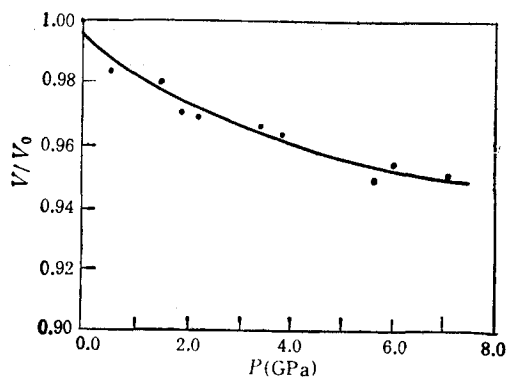


图 1 $\text{LaBaCu}_2\text{O}_{7-x}$ 样品的状态方程 P - V 图

在这种氧化物中主要是氧缺位。

在实验的压力范围内,衍射线的位置及相对强度均未发现突变,只是在较高压力下有些弱线消失,说明在 7.1GPa 压力以下样品未发生结构相变。

在进行压缩率计算时,假设了 a, c 轴压缩率相等,这样可以使体积比 V/V_0 与最近邻距离比 r/R_0 的关系简化为

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{r}{R_0}\right)^3.$$

在我们的计算范围内, V 和 r 的变化都很小,且 a, c 轴压缩率的差别不大,故这种假设下得到的计算值不会影响与实验值的比较。

实验数据与由最小二乘法拟合得到的 B_0 和 B'_0 的标准偏差分别为 18% 和 34%, 这说明实验点较发散,其原因可能为相机半径和底片收缩在每一压力下不同。另外实验中的测量误差也是造成实验点发散的因素之一。

T_c 与体压缩的关系以及 Y-Ba-Cu-O 压缩特性的工作将继续进行。

作者感谢车广灿提供超导样品,杨乾声、崔长庚等协助进行了低温测试。并感谢樊汉节帮助进行了部分电子显微镜实验工作。

- [1] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 405.
- [2] M. Sato, M. Onoda, S. Shamoto, S. Hosoya and Y. Maruyana, *Chem. Lett.*, to be submitted.
- [3] 车荣镇等,物理, **13**(1984), 559.
- [4] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **44**(1909), 255.
- [5] C. Slater, *Phys. Rev.*, **57**(1944), 744.
- [6] L. J. Anderson, *Phys. Chem. Solid*, **27**(1966), 547.

COMPRESSIBILITY OF $\text{LaBaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTOR

WANG YAO-JI HU JING-ZHU WANG WEN-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the experimental measurement and theoretical calculation of compressibility of La-Ba-Cu-O superconductor are presented, and its Bridgman's equation of state is established by using the experimental data.