

从对 Cu 的取代看 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中 Cu-O 平面和 Cu-O 链的作用*

赵 勇

(浙江大学物理系)

张 酣 张 涛

(中国科学技术大学物理系)

张 其 瑞

(浙江大学物理系)

1988 年 10 月 18 日收到

通过测量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-y}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$, $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$) 系列样品的晶体结构、正常态电子输运性质、超导电性以及 O 含量, 给出了 Zn 择优取代 Cu(2) 的更直接证据; 同时, 观察到掺 Zn 系统中的由正交相 I 到正交相 II 的结构相变以及 Ni 取代 Cu 带来的电子局域化效应. 研究表明, 具有正二价态的 Zn 对 Cu(2) 具有择优取代性, 而具有正二价和正三价的 Ni 并不具有明显的择优取代. 对 Cu(2) 的取代引起超导临界温度的显著变化, 但对正常态电子输运性质的影响不明显; 对 Cu(1) 的取代更显著地影响了晶体结构和正常态电子输运性质, 同时对 T_c 产生抑制. 我们认为, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的高温超导电性以及正常态输运性质是由 Cu-O 平面和 Cu-O 链共同承担, 而 Cu-O 平面和 Cu-O 链之间的耦合强度决定着该系统的超导电性的强弱.

一、引 言

在关于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导机理的实验研究中, 对 Cu 的取代具有很大的意义. 最近 Gang Xiao 等人^[1]和 Tarascon 等人^[2]的研究结果引起了人们很大兴趣. 通过用 Zn 和 Ga 部分取代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的 Cu, Gang Xiao 等人发现, 尽管掺 Ga 的系列已经由正交相转变成为四方相, 但系统仍维持着高于 80K 的高温超导电性. 相反, 掺 Zn 的系统尽管还是正交相, 其超导电性却被大大地抑制. 据此结果他们认为, Ga 和 Zn 分别择优取代了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的 Cu(1) 和 Cu(2) 位置, 并得出 Cu-O 平面比 Cu-O 链对高温超导电性起的作用更为关键的结论. Tarascon 等人更为系统地研究了 Fe, Co, Al, Ni 和 Zn 对 Cu 的取代所导致 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 在结构和物理性质的变化. 结果表明, 具有正三价的 Fe, Co, Al 离子取代了 Cu(1) 位置 (利用中子粉末衍射观察到了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-y}$ 系统中 Co 的确占据在 Cu(2) 的位置上), 正三价金属离子对 Cu(1) 的取代主要引起了

* 国家自然科学基金资助的课题.

正交到四方的结构相变。他们认为,具有正二价的 Zn, Ni 离子可能占据在 Cu(2) 位置上,然而这一观点还需实验证实。尽管上述两个研究小组的实验结果对 Cu-O 平面和 Cu-O 链在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 高温超导电性所引起的作用提供了重要信息,但研究远未充分。首先, Zn 和 Ni 取代 Cu(2) 的推断需要给出更直接的结构分析依据;其次, Cu-O 平面比 Cu-O 链在维持高温超导电性上更为关键的提法也值得商榷,因为这一看法不能解释众所周知的关于改变 O 空位的大量实验结果^[3-7]。

本文中,我们利用 Zn 和 Ni 部分取代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的 Cu,通过测量其输运性质、晶体结构、超导电性以及 O 含量的变化,给出了 Zn 择优取代 Cu(2) 的直接证据,同时观察到 Zn 掺杂系统中由正交相 I 到正交相 II 的结构相变以及 Ni 取代 Cu 带来的显著的电子局域化效应。研究结果表明, Zn 对 Cu 的取代具有明显的择优性(取代 Cu(2)),而 Ni 对 Cu 的取代择优性并不很明显。作者讨论了不同 Cu 位置上的取代引起的超导临界温度和正常态输运性质以及晶体结构的变化,并提出 Cu-O 平面和 Cu-O 链(更合理的提法应为 Cu(2)-O 平面和 Cu(1)-O 平面)共同承担高温超导电性的观点。特别强调了 Cu(2)-O 平面和 Cu(1)-O 平面之间的耦合状况对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系统的高温超导电性起着重要的作用。

二、实验方法

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-y}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, x = 0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) 系列样品采用固相反应方法进行制备。所有样品均在相同条件下制成。所用原料为分析纯的 BaCO_3 和相应的金属氧化物。预烧过程在空气中进行,温度为 920°C ,时间为 24h。经预烧后的粉料被压成 $12 \times 3 \times 2\text{mm}^3$ 的条状样品,在 920°C 温度下于氧气氛中烧结 24h,并在 600°C 温度下保温 20h 后随炉冷却至室温。

采用标准的直流四引线方法测量样品的电阻率。所用数字电压表为 KETHLEY 181 毫微伏计。样品的温度采用经过标定的 Ge 电阻温度计和 Pt 电阻温度计同时测量。

利用 RIGAKU D-Max- γ A² 型转靶 X 射线衍射仪对样品进行结构分析。Cu 靶工作电压为 40kV。采用自编程序对衍射数据进行指标化。用 DT-30 型热分析仪对样品进行热重分析。

三、结果与讨论

经 X 射线粉末衍射分析,所有样品均为正交的 1-2-3 单相结构。这表明金属元素 Zn, Ni 确实取代了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中 Cu 的位置。

对于掺 Zn 的系列,其衍射谱图随 x 值的增加呈现出规律性的变化。如图 1 所示,随着掺杂浓度的增加,其主峰(103)(110)与次主峰(013)的相对强度以及劈裂程度减小。这表明 a, b 轴的差别减小, c 轴增长;由于(200)峰与(020)峰始终没有合并,因此表明样品的晶体结构仍处于正交相。上述规律性变化说明, Zn 取代 Cu 后对晶体结构有一定的影响,主要是使晶体结构的正交扭曲程度下降,但并没有导致发生正交到四方的结构相变。

特别令人感兴趣的变化是(005)峰与(104)(113)峰随取代量增加所表现出的规律性变化: 其相对强度随 x 值增加而逐渐减小, 并在 $x = 0.10-0.15$ 之间发生逆转, 逆转后的强度差别又逐渐加大. 由于这几个峰强正好反映了 Cu(2)-O 平面附近原子对 X 射线的散射强度, 因此, 其峰强随掺杂量的规律性变化正是反映了 Zn 取代 Cu(2) 所带来的影响, 可以作为 Zn 取代了 Cu(2) 的较为直接的证据. 这一证据证实了 Tarascon 等人的猜想, 即具有正二价性质的 Zn 具有对 Cu(2) 的择优取代性. 值得注意的是, 尽管 Zn 择优取代了 Cu(2), 但晶体的正交扭曲程度仍呈现出系统的下降 (尽管下降的幅度并不大), 这或许表明, 仍有少量的 Zn 离子占据了 Cu(1) 位置或 Cu(2)-O 平面的变化对 Cu(1)-O 链有一定的影响, 即电子趋动的结构变化. 这一点还需进行更深入的研究.

与此不同, 掺 Ni 的系列其 X 射线粉末衍射谱图中(005)峰和(104)(113)峰呈现出完全无规的变化, 即没有表现出对 Cu(2) 的择优取代性. 并且其正交扭曲程度随 x 值增加而下降的剧烈程度明显地强于掺 Zn 的系统 (见图 2), 但远不及掺 Co, Fe 和 Al 的系统^[2]. 在所研究的组分范围内 ($0 \leq x \leq 0.5$), 没有观察到正交到四方的结构相变. 这一点与 Tarascon 等人所得的结果相似. 由于掺 Ni 的系统并没有显示出特别的择优取代性, 并且其正交扭曲程度介于具有对 Cu(2) 择优取代的掺 Zn 系统和具有对 Cu(1) 择优取代的掺 Co 系统之间, 因此很可能有部分的 Ni 以正二价的状态占据在 Cu(2) 位置上, 而另一部分 Ni 以正三价的状态取代了 Cu(1). 这一点与 Ni 具有正二, 正三价的变价特性有关. 作为支持上述观点的另一证据是, Ni 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 中的固溶度介于 Co 和 Zn 之间: 掺 Co 的系统在 x 值接近 1 时仍为单相结构, 而掺 Zn 的系统在 $x = 0.4$ 时已成多相. 掺 Ni 的系统在 $x = 0.5$ 时为单相, 在 $x = 0.6$ 时有杂相出现. 这说明, 尽管 Ni 对 Cu 的取代不具有明显的择优性, 但对 Cu(2) 的取代还是强于对 Cu(1) 的取代.

热重分析的结果与上述观点相一致. 利用热重分析估计出的 O 含量结果表明, 掺 Zn

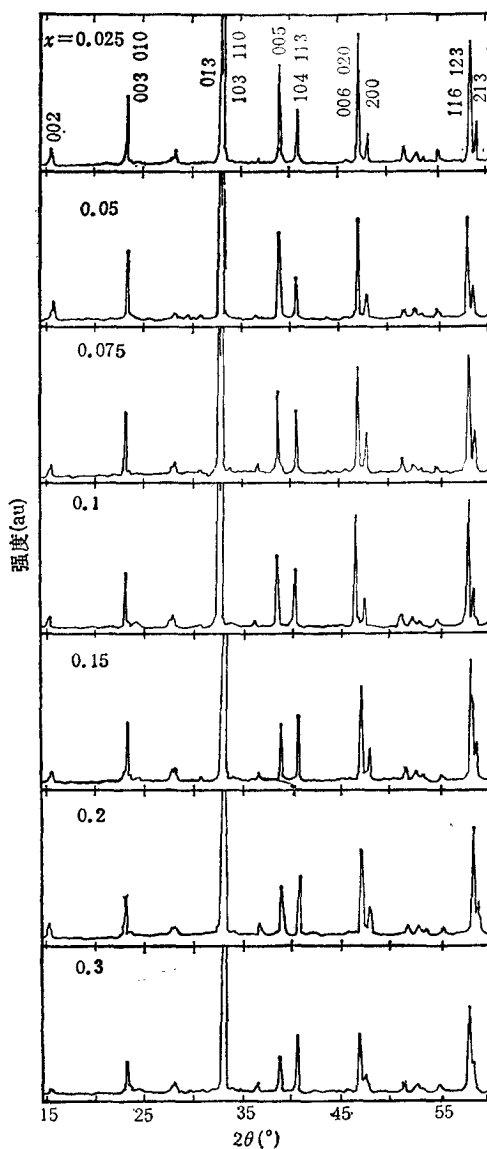


图 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 的 X 射线粉末衍射谱图随 x 值的增加呈规律性变化

的系统中 O 含量随 x 值增加有减小的趋势, 这提示我们考虑少量的 Zn 以正二价的状态占据了 Cu(1) 位置的可能性; 相反, 掺 Ni 的系统其 O 含量随 x 值增大有增长的趋势, 即表明部分 Ni 以正三价的状态占据 Cu(1) 的位置是完全可能的。

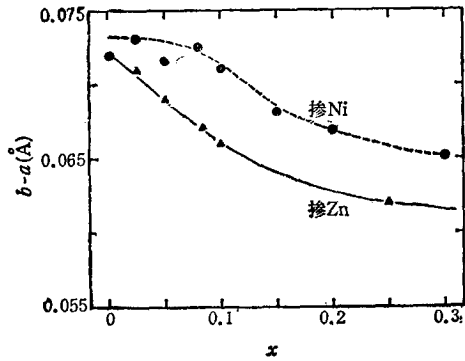
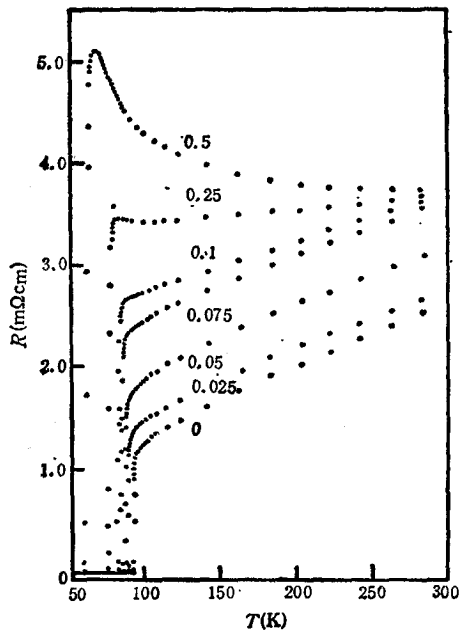


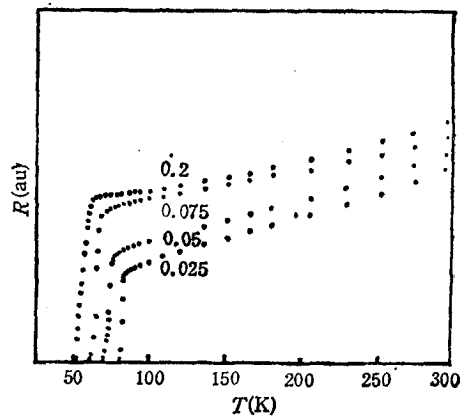
图 2 掺 Zn 和掺 Ni 系统中正交扭曲随 x 值的变化关系

掺杂系统的正常态电子输运性质随 x 值的增加也呈现出一些规律性变化。图 3 为掺 Zn 和掺 Ni 的两个系统的电阻率-温度关系。从图 3(a) 中可见, 掺 Ni 的系统中随 Ni 含量的增大, 样品的电阻率也单调增加, 并且在 $x=0.25$ 时表现出电子局域化效应。进一步增大 Ni 含量, 在 T_c 以上的整个温区内, 样品的电阻温度系数由正值变为负值。这一现象与通常的无序合金中电阻率随温度的变化依赖于电阻率或无序相似, 即所谓的 Mooij 关

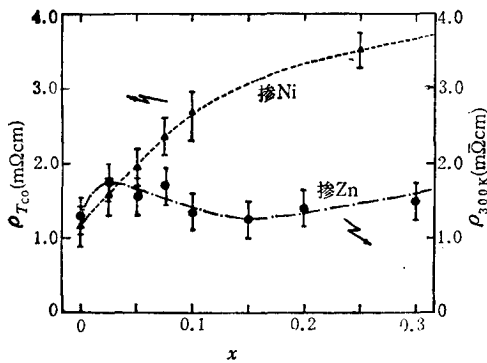
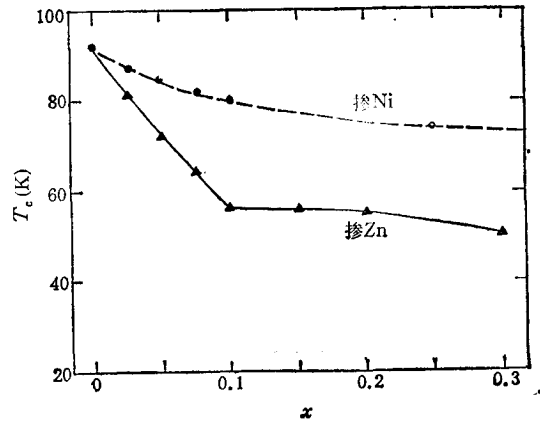
联^[8]。然而, 与通常无序系统明显的差别是, 其临界电阻率 ρ_0 比 Mooij 规则中的 $150 \mu\Omega\text{cm}$ 大得多。掺 Zn 的系统则与此明显不同, 首先, 正常态的电阻率并不随掺 Zn 量增大而单调变化(见图 4), 而是在 $x=0.15$ 附近呈极小状态; 另外, 在该系统中并不出现明显的电子局域化效应[见图 3(b)]。从 Tarascon 等人的实验结果中可以看到, 具有对 Cu(1) 择优取代的系统, 如掺 Co, Fe 以及对 Cu-O 链有直接影响的系统^[9], 其正常态电子输运



(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-y}$ 的电阻率-温度关系



(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-y}$ 的电阻率-温度关系

图 4 两个系统的正常态电阻率随 x 值的变化关系图 5 两个掺杂系统中超导临界温度 T_c 随 x 值的变化关系

特性都表现出强烈的电子局域化特征, 掺 Ni 的系统也具有这一特征, 也许正是部分 Ni 取代了 Cu(1) 的反映. 掺 Zn 的系统不具有这一特征, 这显然与 Zn 主要取代了 Cu(2) 有关. 从对不同 Cu 位置的取代所导致系统在正常态电子输运特性上的差别来分析和探索 Cu-O 面和 Cu-O 链在该系统中所起的作用应当引起注意.

超导临界温度随对 Cu 取代量的变化在这两个系统表现得也不相同. 如图 5 所示, 在掺 Ni 的系统中, T_c 随 x 值的变化较为缓慢, T_c 下降的幅度也不大, 在 $x = 0.5$ 时 T_c 仍有 64K ($x = 0.25$ 时, $T_c = 74\text{K}$). 在掺 Zn 的系统中, T_c 随 x 值变化在 $0 \leq x \leq 0.1$ 范围内非常剧烈, $x = 0.1$ 时, T_c 为 54K. 在 $0.1 \leq x \leq 0.2$ 范围内, T_c 几乎不变. 我们的实验结果与 Tarascon 等人的略有不同, 特别是掺 Ni 系统的 T_c 与 x 值的变化关系与他们所得的差别较大. 这一差别也许与制备条件有关. 因为不同的制备条件甚至可以导致 T_c - x 关系呈非单调变化^[9].

在上述实验现象中值得注意的是在掺 Zn 系统中正常态电阻率和超导临界温度随 x 值的变化关系与改变 O 空位所导致的变化^[5]具有相似的特征: 即在一定的组分范围内, 临界温度基本不变, 而电阻率呈极小值状态. Cava 等人认为这是与 Cu-O 一维链上 O 空位形成新的有序相有关, 即晶体结构由正交相 I 变化为正交相 II. 掺 Zn 的系统明显地具有这一特征, 很可能与晶体结构由正交相 I 到正交相 II 的结构相变有关. 作为正交相 II 的另一特征是, 其超导临界温度在 60K 左右. 掺 Zn 的系统在 $x = 0.1-0.2$ 之间, 其临界温度确实也稳定在 54K 左右, 具有正交相 II 所特有的性质. 当然, 最终肯定这一变化确实就是结构相变所致, 还需作进一步的结构分析.

从上述实验结果我们可以得到关于对不同 Cu 位置的取代所导致系统在电子性质、超导电性以及晶体结构上的不同影响的信息, 从而可以推测和分析 Cu-O 面和 Cu-O 链在超导电性和电子输运性质上的作用. 首先讨论不同取代对晶体结构的影响. 从我们的实验结果以及文献 [1, 2] 的结果可以看到, 具有正二价的金属离子对 Cu(2) 的取代不会导致正交到四方的结构相变, 但是否会使正交扭曲下降? 这一点从目前的实验结果还很难得出肯定的结论. 目前观察到的 Zn 取代 Cu 使正交扭曲程度缓慢下降的现象有两个可能的起因: 一个是电子结构趋动的结构变化, 即由 Cu(2) O 平面电子结构的改变

导致 Cu(1)-O 链的变化;另一个可能的因素是由少量的正二价 Zn 离子取代 Cu(1)。但无论是哪种因素为主,它们都不是该系统中正交到四方结构相变的起因。充其量会导致我们前面提到过的由正交相 I 到正交相 II 的结构相变。

就对正常态电子输运的影响而言, Cu(1)-O 链的作用似乎更大一些。因为只要涉及到 Cu(1) 链畸变的取代或改变 O 空位,都将导致电阻率的大幅度变化以及电子局域化效应。由于 Cu(1)-O 链具有准一维性质,因此可以理解微弱的无序将引起强的电子局域化效应。从这一点来说, Cu-O 链仍然是电子运动的通道,并且其电子结构状态对系统的宏观导电性有决定性的影响;相反,由正二价金属取代 Cu(2) 并不给正常态的电子输运性质带来很大的影响。其原因可能与 Cu(0)-O 平面具有准二维特性有关。从维度的角度而言,它的电子局域化效应是不可能强于准一维系统的。这显然与实验观察的结果相符合。总之,我们的实验结果倾向于这种看法,支配着 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的宏观电子输运性质的是 Cu-O 链和 Cu-O 平面两者,而绝非其中之一。

Gang Xiao 等人认为,就维持高温超导电性而言, Cu-O 平面比 Cu-O 链的作用更为关键。我们的看法并非如此。因为尽管具有四方相的掺 Ga 系统仍然具有 81K 的高温超导电性,但那些 Cu-O 平面性质没有变化但缺乏 Cu-O 链而不超导的实验事实^[3-7]又如何解释呢?何况更多改变 Cu-O 链的实验事实都表明 T_c 大幅度下降^[2,5,10]。我们认为问题的关键并不在于是 Cu-O 面或是 Cu-O 链的作用更重要,而是系统的整体电子结构起着重要的作用。我们提出: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的超导电性是由两个不同的 Cu-O 层(即所谓的 Cu-O 面和 Cu-O 链)所共同承担的。系统的超导电性存在与否不仅与这两层的局域电子结构有关,而且与这两个 Cu-O 层之间的耦合状态密切相关。越来越多的实验结果表明,无论是改变 O 空位(如文献[11])还是对 Cu(1) 作取代(如文献[12]),只要使得 Cu(1)-O 层与 Cu(2)-O 层之间的耦合减弱,都将导致系统的超导电性减弱甚至消失。其具体表现在:随着 O(1) 不断地局域到 Cu(1)-O 层附近,超导电性逐渐下降,甚至丧失。我们曾利用改变 Ba 层的原子状态来改变 Cu(2)-O 层与 Cu(1)-O 层之间的耦合^[13],所得的结论是一致的。这些结果都表明 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 是一个有着很强的各向异性的三维超导体。

总之,我们的实验结果再次意味着两个不同的 Cu-O 层本身的电子结构以及相互之间的耦合对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的高温超导电性起着重要的作用。有关这方面更深入的研究结果将另行报道。

- [1] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1446.
- [2] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [3] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, C. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki and A. P. Paulikas, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5731.
- [4] F. Becch, S. Miraglia, A. Santoro, R. S. Roth, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8778.
- [5] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Nature*, **329** (1987), 423; *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5719.
- [6] M. Tokumoto, H. Ihara, T. Matsubara, M. Hirabayashi, N. Terada, H. Oyanagi, K. Murata and Y. Kimura, Preprint.

- [7] H. Takagi, S. Uchida, H. Iwabuchi, H. Eisaki, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, and S. Tanaka, *Physica*, **148B** (1987), 349.
- [8] J. H. Mooij, *Phys. Status Solidi*, **A17**(1973), 521.
- [9] Y. Maeno, T. Nojima, Y. Aoki, M. Kato, K. Hoshino, A. Minami, T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L774.
- [10] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1982.
- [11] A. Santoro, S. Miraglia, F. Beech, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszarak, *Mat. Res. Bull.*, **22**(1987), 1007.
- [12] P. F. Miceli, J. M. Tarascon, L. H. Greene, P. Barbour, F. J. Rotella and J. D. Jorgensen, preprint.
- [13] Y. Zhao, H. Zhang, T. Zhang, S. F. Sun, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, *Physica C*, **152** (1988), 513.

THE ROLES OF Cu-O PLANES AND CHAINS IN YBa₂Cu₃O_{7-y}

ZHAO YONG

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ZHANG HAN ZHANG TAO

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ZHANG QI-RUI

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The crystal structure, electronic transport properties in normal states, and superconductivity of a series of sample YBa₂Cu_{3-x}M_xO_{7-y} (M=Zn, Ni, 0 ≤ x ≤ 0.3) have been studied, and a more direct evidence of preferential substitution of Zn for Cu(2) is obtained. In addition, an orthorhombic(I)-to-orthorhombic(II) structural transition in Zn-doped system as well as the effect of electronic localization in Ni-doped system is observed. The investigation shows that the Zn²⁺ may replace Cu(2) preferentially, but no such replacement for Cu by Ni was found. The role of Cu-O planes and chains on superconductivity is discussed. The importance of the coupling between Cu-O sheets and chains for high T_c superconductivity are noticed.