

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中空穴掺杂诱导的 绝缘体-金属转变和超导电性*

赵 勇 诸葛向彬

浙江大学物理系, 杭州 310027

何 业 冶

中国科学院低温技术实验中心, 北京 100080

1991 年 8 月 16 日收到

本文报道利用 Ca 部分取代 Y 的方法, 将空穴引入绝缘的 $YBa_2Cu_3O_6$ 系统中, 使其发生由绝缘体到超导体的转变, 并通过研究其电子输运性质、磁性质, 以及晶体结构的变化, 揭示了具有适当载流子浓度的 CuO 面是维持高 T_c 超导电性的重要条件.

PACC: 7460M; 7410; 7220J

一、引 言

在迄今为止已被发现的高 T_c 超导氧化物中, 具有 CuO 面是其共同的特征. 能带结构计算^[1,2]以及有关的实验结果表明^[3], CuO 面是电子输运和超导电子对流经的通道. 对 CuO 面的任何扰动 (例如通过掺杂或对 Cu 进行部分元素替代) 往往导致对超导电性的抑制^[3,4]. 然而, 在有些系统中, 尽管也具有相似的 CuO 面, 却不具有超导电性. 例如, Y-123 化合物中, $YBa_2Cu_3O_7$ 和 $YBa_2Cu_3O_6$ 就是两个颇具典型性的系统, 尽管它们的 CuO 面的结构十分相似^[5], 但物理性质却相差甚远, 前者是 $T_c = 92K$ 的高 T_c 超导体, 正常态的电子输运性质为金属行为^[6,7], 磁状态呈弱顺磁性^[8]; 后者是反铁磁绝缘体, 其 Neel 温度 $T_N = 460K$ ^[9]. 究其原因, 目前尚有多种看法^[10], 其中颇为典型的是将其归纳为 CuO 链的影响, 因为 CuO 链既与 Y-123 化合物中的氧含量的改变以及结构相变有密切的关系, 又与载流子浓度的变化相联系. 然而, 更为本质的是载流子浓度的影响. 根据 Uemura 等人^[11]的研究结果, 在已被发现的高 T_c 超导体中, 其超导转变温度与载流子浓度 n 和有效质量 m^* 之间存在着极为普遍的线性依赖区域. T_c 对 n/m^* 的线性依赖关系与传统的 BCS 超导体所遵从的规律大不相同. 最近, Uemura 等人^[12]进一步发现, 除了在不同类型的高 T_c 超导体之间有着如此的普适关系外, 而且高 T_c 超导体与有机超导体, Chevrel 相化合物以及重费密子超导体等非常规超导体之间也遵从上述的

* 霍英东青年教师基金资助的课题.

规律性,从而揭示出载流子浓度是影响超导电性更为本质的因素.因此,通过在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统中引入载流子是有可能导致从绝缘体到超导体的转变的.本文利用 Ca 取代 Y 的方法在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统中引入空穴载流子,研究了其电子输运性质、磁性质、绝缘体到超导体的转变.结果表明,引入适当的空穴浓度后,该系统由绝缘体逐步过渡到 $T_c = 60\text{K}$ 的超导体.从而进一步证明具有适当载流子浓度的 CuO 面是维持高 T_c 超导电性的重要条件.

二、实验方法

用固相反应法制备了 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系列样品, x 分别为 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 所用原料为分析纯的 Y_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 和 CuO . 经充分研磨后置于马福炉中在空气中预烧 20h, 温度为 920°C , 经再研磨后, 置于 940°C 于空气中继续反应 120h, 且每隔 30h 进行一次中间研磨, 最后压片, 置于 930°C 在纯氮气气氛下烧结 20h, 降温至 800°C 后, 保温 20h, 然后淬火到室温. 结构分析采用日本 $\text{RGAKU-Max-}\gamma\text{A}^2$ 转靶 X 射线衍射仪. 氧含量的测量采用目前通用的热重分析方法, 精度可达千分之一. 用标准的四引线法测量样品的电阻-温度关系. 用高精度的互感方法测量样品的交流磁化率.

三、实验结果与讨论

1. 氧含量和空穴浓度

$\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统的氧含量分析结果表明(如表 1 所示), 用上述方法制备的样品其氧含量均十分接近 6, 因此下面将它们记为 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. 根据中子衍射分析^[1], $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统中, Cu(1) 层(即对应于 Y-123 化合物正交相中的 CuO 链层)没有氧原子, 整个系统中 Cu 的平均价态为 +1.67, 而 Cu(1) 层上的 Cu 原子价态为 +1, CuO 面上 Cu 原子的价态为 +2. 从电荷平衡的要求来看, 随着 Ca^{2+} 逐渐取代 Y^{3+} , Cu 原子的平均价态将随之升高. 由于在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 中, 位于 Cu(1) 和 Cu(2) 之间的氧原子几乎局域在 Cu(1) 周围, 使 Cu(1) 和 Cu(2) 之间的耦合十分微弱, 因此, 当 Ca^{2+} 取代 Y^{3+} 时, 引起的电荷转移主要局部地发生在 $\text{CuO}_2\text{-Y-CuO}_2$ 层, 从而将空穴引入到 CuO 面上, 这种引入空穴的方法与 La_2CuO_4 系统中通过 Sr 取代 La 将空穴引入 CuO 面的途径相类似, 而显然不同于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系统中通过增加氧含量来引入空穴的机理, 在后一种途径中, 电荷转移主要发生在 CuO 面与 CuO 链之间, 此时 CuO 链起着调节载流子浓度的作用. 在 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统中, 既然可以认为空穴直接引入到 CuO 面上, 那么利用电中性条件可以估计 CuO 面上的空穴数为

$$p_{\text{h}} = x/2, \quad (1)$$

其中 p_{h} 是 CuO 面上平均每个 Cu 原子上的空穴数, x 是 Ca 的浓度.

上述估计与 Gupta 等人^[13]的理论计算十分符合, 其原因正是在 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 系统中空穴的运动局限在 $\text{CuO}_2\text{-Y-CuO}_2$ 层. 这对于认识下面将要讨论的绝缘体-金属转变和超导电性是很有帮助的.

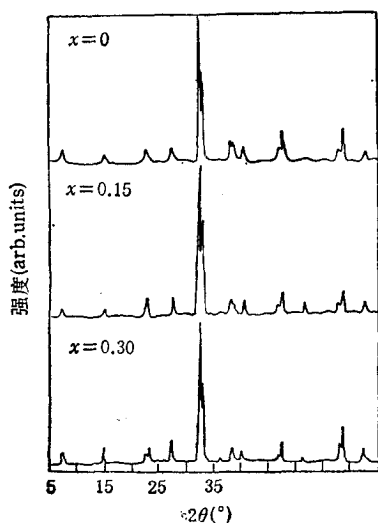
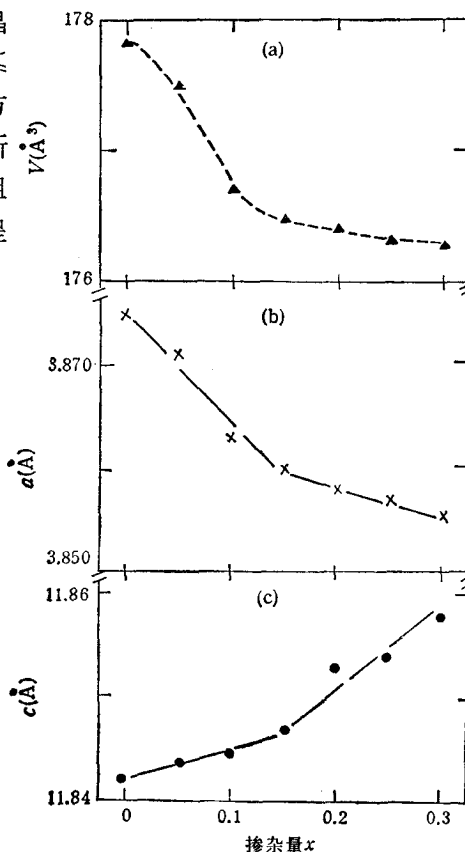
表 1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的正常态电阻率 T_c 、晶格参数、晶胞体积和氧含量

x	$\rho_{RT}(m\Omega cm)$	$T_c(K)$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	x
0	1.2×10^7	/	3.875	11.842	177.81	6.04
0.05	9.9×10^3	/	3.871	11.844	177.48	6.02
0.10	4.1×10^1	/	3.863	11.844	176.75	6.02
0.15	1.1×10^1	32.1	3.860	11.847	176.52	6.03
0.20	5.3	48.4	3.858	11.853	176.42	6.06
0.25	5.1	52.4	3.857	11.854	176.35	6.01
0.30	3.7	59.5	3.856	11.858	176.31	6.04

2. 晶体结构

在上述分析中,已隐含地假定 Ca 取代了 Y 的位置。然而,(1)式的成立还必须依赖于所获得的样品的是具有良好的单相性。图 1 所示的是 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中典型样品的 X 射线衍射谱图。在 X 射线衍射的分辨本领内,所有样品均为单相。进一步用扫描电子显微镜观察, $x = 0.30$ 的样品中开始呈现出第二相,即表明 Ca 取代 Y 时的固溶度极限接近 $x = 0.30$,这一结果与文献[14]报道的相符合。

图 2 所示的是 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的晶胞体积、晶格参数随组分的变化关系。在 $0 \leq x \leq 0.30$ 的组分范围内,所有的样品均为四方相结构。这显然是由于 Cu(1) 层完全缺氧所致。然而,样品的晶胞体积和晶格参数仍因组分而异。从图 2(a)中可见,晶胞体积随组分呈

图 1 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中典型样品的 X 射线衍射谱图图 2 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的晶胞体积 (a), a 轴 (b), c 轴(c)随组分 x 的变化关系

单调下降的趋势。在轻掺杂区 ($x \leq 0.15$), 晶胞体积随组分的下降明显快于重掺杂区 ($0.15 \leq x \leq 0.3$), 在 x 接近 0.3 时, 下降趋于饱和。这与 Ca 取代 Y 的固溶度在 $x = 0.3$ 时达到极限相对应。

晶格参数 a, c 随组分的变化关系分别示于图 2(b), (c) 中。从中可见, a 轴随掺杂量的增加而下降, c 轴则相反, 且两者均在 $x = 0.15$ 处有一转折, 下面将看到, $x = 0.15$ 处正好对应于该系统的绝缘体-金属相变点, 从而表明该系统中晶体结构的变化与电子结构的变化在一定程度上是相互联系的。

3. 绝缘体-金属相变

图 3 示出 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中不同组分样品的电阻率随温度的依赖关系, 所测量的温区为 77—300K。对 $x = 0$ 的样品, 其室温电阻率高达 $10^7 m\Omega \cdot cm$, 电阻温度系数几乎趋于 $-\infty$ 。随着 x 的增加, 样品的室温电阻率逐渐减小, 电阻温度系数逐渐增大, 并由半导体行为过渡到金属行为。图 4 示出室温电阻率和电阻温度系数随组分的变化关系, 从中可见在低掺杂区, 无论是室温电阻率还是电阻温度系数对掺杂量都是十分敏感的。这也与晶体结构, 特别是 a 轴在低掺杂区对掺杂量较为敏感相对应的。

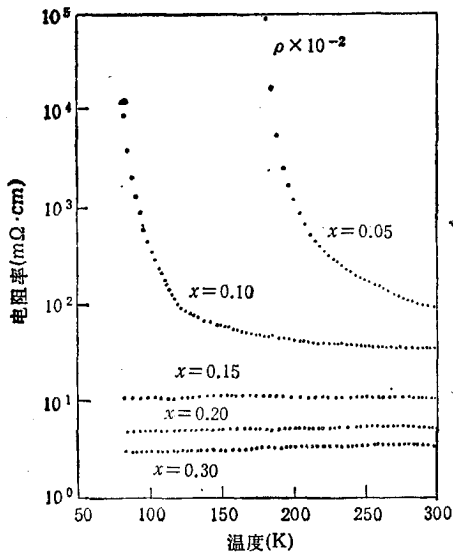


图 3 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的电阻-温度关系

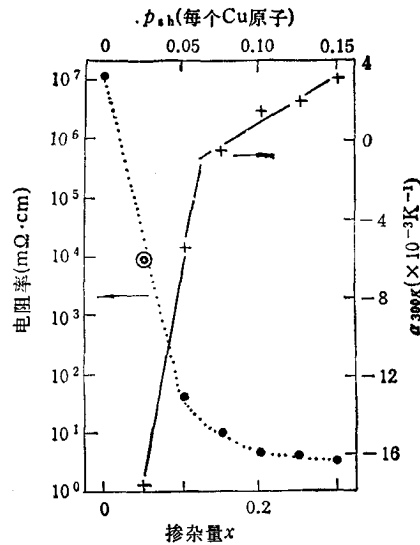


图 4 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的室温电阻率、电阻温度系数随组分的变化关系

从上述结果可以看到, 在 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中, 随着掺杂量的改变其晶体结构的变化与电子性质的变化相联系。其原因可以解释为, 当 Ca^{2+} 取代 Y^{3+} 时, 由于正电荷的减少, 导致 $CuO_2-Y-CuO_2$ 层中内电场的重新分布。Y/Ca 层对 CuO 面上氧原子的吸引减弱, CuO 面上 Cu(2)-O 之间的反键 $d_{x^2-y^2}$ 轨道缩小, 电子逐渐转移出来, 于是空穴被引入 CuO 面。反键 $d_{x^2-y^2}$ 轨道缩小导致晶体结构发生相应的变化, 即 a 轴减小。此外, 由于 Y/Ca 层对 CuO 面上氧原子吸引减小, c 轴也逐渐变长。由此可见, 尽管 Ca 取代 Y 导致电荷转移的途径不同于用 Co 取代 Cu(1) 或调节 CuO 链上的氧含量, 但

其效果仍是相同,即给 CuO 面注入空穴载流子,引入的载流子浓度可以用(1)式粗略估算。可见,该系统的绝缘体-金属转变是由于空穴的掺入引起的,这从本质上不同于对 CuO 面直接取代所引起的金属-半导体转变,在后者中起作用的是迁移率边的移动,即 Anderson 局域化效应。

4. 超导电性

图 5 是 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的交流磁化率随温度的变化关系。组分 $x = 0, 0.05, 0.10$ 的三个样品的低温磁性质为弱磁性。实际上,对 $x = 0$ 的样品,正 μ 介子自旋和弛豫实验的结果表明^[9],在 $T = 460K$ 附近发生反铁磁相变,即 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统中典型的绝缘相,即 $x = 0$ 时,是一个反铁磁态。当足够多的空穴引入到该系统中后,开始呈现超导电性,并随载流子浓度的增加(反映在 Ca 含量的增加上)其 T_c 不断上升。表 1 中给出了该系统的起始超导转变温度、正常态电阻率,晶格参数等有关物理参数。这一结果表明,当从 Y 位掺杂引入空穴时,不仅能使得绝缘的 $YBa_2Cu_3O_6$ 转变成金属,而且在 $x = 0.3$ 时具有 $60K$ 的超导电性。限于 Ca 在 Y 位上的固溶极限,本文不能研究在 $x = 0.3$ 时继续增加空穴浓度时所发生的变化,因为 $x = 0.3$ 时所引入的空穴浓度等价于 $La_{2-y}Sr_yCuO_4$ 中 $y = 0.15$ 时的空穴浓度值。继续增加空穴浓度是否会导致 $90K$ 的超导电性——类似于 $YBa_2Cu_3O_7$ 或 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, 或 T_c 渐渐被抑制——类似于 $La_{2-y}Sr_yCuO_4$, 有关这一问题有待于进一步的研究。

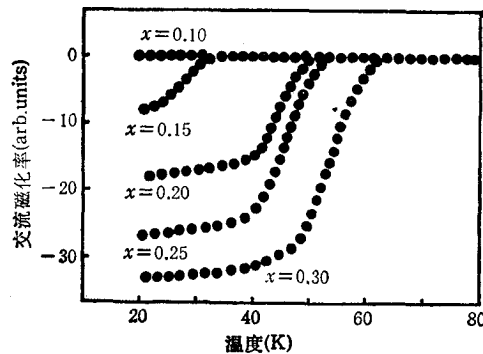


图 5 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ 系统的交流磁化率随温度的变化关系

总而言之,本文的研究结果表明,利用 Ca 取代 Y , 可以将空穴引入 $YBa_2Cu_3O_6$ 系统,导致发生从绝缘体到金属的相变,并出现超导电性, $x = 0.3$ 时, $T_c \approx 60K$ 。结果再次说明了具有适当载流子浓度的 CuO 面是维持高 T_c 超导电性的关键因素。

作者感谢与张酣博士所作的有益讨论。

[1] L. F. Matthiess and D. R. Hamann, *Solid State Commun.*, 63(1987), 695.

[2] J. Yu, A. J. Freeman and D. D. Koelling, *Phys. Lett.*, 122(1987), 198.

[3] G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Garvin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Ryyen and J. A. Gotaas, *Nature*, 332(1988), 238.

- [4] 赵勇、张酣、张涛、张其瑞,物理学报,38(1989),607.
- [5] A. Santoro, S. Miraglia, F. Beech, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszarak, *Mat. Res. Bull.*, 22(1987), 1007.
- [6] Y. Zhao, Q. R. Zhang, W. Y. Kuan, J. S. Xie, Z. H. He, S. F. Sun, Z. Y. Chen, Y. T. Qian and G. Q. Pan, *Solid State Commun.*, 64(1987), 885.
- [7] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, *Phys. Rev.*, B36(1987), 5719.
- [8] R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, R. J. Sovoy, T. M. Shaw, T. R. Dinger, W. T. Gauagher and R. L. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 653.
- [9] J. H. Brewer, E. J. Ansaldo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 60(1988), 1073.
- [10] 赵勇、张酣、谭明秋、张其瑞,物理学进展,10(1990),421.
- [11] Y. J. Uemura, G. M. Luke *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 62(1989), 2317.
- [12] Y. J. Uemura, L. P. Le *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 66(1991), 2665.
- [13] R. P. Gupta and M. Gupta, *Solid State Commun.*, 67(1988), 129.
- [14] A. Manthiram, S. J. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 73(1988), 278.

INSULATOR-METAL TRANSITION AND SUPERCONDUCTIVITY INDUCED BY HOLE DOPING IN $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ SYSTEM

ZHAO YONG ZHUGE XIANG-BIN

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

HE YE-YE

Cryogenic Laboratory, Academia Sinica, Beijing 100080

(Received 16 August 1991)

ABSTRACT

By the substitution of Ca for Y, the holes are introduced into the insulating host material $YBa_2Cu_3O_6$, and an insulator-to-metal transition, as well as superconductivity at 60K, is observed. The measurements of crystal structure, resistivity and ac susceptibility are performed, and the results indicate that the CuO planes with sufficient carrier concentration is the important condition for sustaining the high- T_c superconductivity.

PACC: 7460M; 7410; 7220J