

$R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超导 T_c 平台的 离子尺寸效应

曹 效 文

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

唐 元 冀 何 健 民

(Department of Physics and National Institute for Aviation Research, Wichita
State University, Wichita, KS 67260, USA)

(1993 年 11 月 17 日收到)

系统地研究了 $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的超导 T_c 与 Pr 替代浓度 x 的关系。发现在离子半径 $r_i \leq r_i(\text{Dy})$ 时, 在低 Pr 浓度范围内存在一个超导 T_c 平台, 并且平台宽度表明一个 R^{3+} 离子尺寸效应。我们认为, T_c 平台宽度的离子尺寸效应可能起源于 Pr 4f 电子局域态的改变。提出一个临界 R^{3+} 离子半径 r_{ic} , $r_i > r_{ic}$ 时 $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的超导电性消失

PACC: 7410; 7470V

1 引 言

$R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RBCO) 型化合物是一个重要的高 T_c 氧化物超导体家族, 其超导 T_c 为 90K 左右, 其中的 R 是 Y 和除 Ce, Pm 和 Tb 以外的稀土元素。PrBCO 是仅有的一个具有 RBCO 结构而不具有超导电性的化合物。为了研究 PrBCO 的这一反常行为, $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [(RPr)BCO] 系统已被广泛研究。研究 Pr 替代对超导电性的影响不仅有助于对 PrBCO 非超导电性起因的认识, 也可以为探索高 T_c 超导电性的起源提供重要信息。光发射^[1]、电子能量损耗谱 (EELS)^[2]、非弹性中子散射^[3,4]、X 射线吸收谱^[5]和理论计算^[6,7]等结果表明, Pr 4f 电子与 CuO_2 平面内的传导空穴之间存在着杂化。

考虑到 PrBCO 中的 Pr 可能是四价的, 提供的过量电子通过上述杂化注入 CuO_2 平面内的传导空穴, 即所谓的空穴注入 (hole filling), 从而导致超导 T_c 的抑制。这一物理模型得到 Hall 效应^[8]、磁化率测量^[9]和化学替代研究^[10]等结果的支持。但是愈来愈多的实验结果, 例如 X 射线吸收谱^[11,12]、光发射^[1]、Raman 谱^[13]等表明, PrBCO 中的 Pr 和其他 RBCO 中的 R 一样是三价态。通过 Pr 4f 电子与 CuO_2 面中传导空穴之间的杂化, Pr^{3+} 磁矩和传导空穴发生相互作用, 从而产生超导空穴对的磁破裂 (magnetic pair breaking)。许多 $T_c(x)$ 关系与 Abrikosov-Gor'kov (A-G) 模型^[14]的一致是空穴对磁破裂物理模型的有力支持^[15-18], 并且二者之间直至 $x = 0.4, 0.5$ 都较好地一致。但是 A-G 理论本来仅适用于很低的磁性杂质浓度, $T_c(x)$ 关系为什么能在如此高的磁性杂质浓

度范围内与 A-G 理论符合是一个尚未得到解释的问题。另一方面, Pr 4f 电子与 CuO_2 平面内传导空穴之间的杂化,也可以导致传导载流子的局域化^[1,2,19]。极化 Raman 谱^[20]、X 射线光发射谱^[21]和 EELS^[22] 等测量表明, Pr 替代导致了传导载流子的局域化效应。(RPr)BCO 正常电阻率与 Pr 浓度的关系以及高 Pr 浓度端电阻率的温度关系也都支持传导载流子的局域化模型^[22,23]。

(YPr)BCO^[24], (ErPr)BCO^[24] 和 (YbPr)BCO^[18] 超导电性的研究结果表明,在低 x 端,在 $T_c(x)$ 关系中,存在一个 T_c 平台。Xu 和 Guan^[24] 把从 T_c 平台到 T_c 随 x 单调降低称之为 Pr^{3+} 的非磁—磁性转变。

本文报道 $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的研究结果,其中 $R = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 和 Lu 。实验结果表明,在元素周期表中 Dy 及其以后的稀土元素中, (RPr)BCO 超导 T_c 平台是一个普遍存在的物理现象,并且表明一个 R^{3+} 离子尺寸效应,即 T_c 平台对应的 Pr 浓度范围随 R^{3+} 半径的减小而单调地有规律地增大。

2 实 验

样品 (RPr)BCO ($R = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) 用通常的固体反应方法合成。按照标称化学配比的高纯 R_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaCO_3 和 CuO 的均匀混合粉末,首先在 860—900℃ 在空气中预烧 12—24 h。预烧物被重新研碎并压片,在 900—940℃ 烧结 12—24h, 然后重复上述步骤,并在 910—940℃ 进行最后烧结 12—24h, 接着在流动氧中在 3h 内降温到 600℃, 并保温 4h, 再在 2h 内降温到 400℃, 保温 8h, 最后以相同的速率冷却到室温。

样品用 X 射线衍射 (XRD), 差热分析 (DTA) 和电阻率测量来表征。XRD 表明, 所有样品具有层状正交钙钛矿结构。对于 $R = \text{Lu}$ 系统, $x < 0.15$ 的样品中存在着明显的杂相, 这可能与太小的 Lu^{3+} 半径有关。其余样品在实验精度范围内没有明显的杂相存在。DTA 也表明了类似的结果。样品电阻率用直流四端引线法测量, 并且在一个闭合循环的 He 制冷机中进行, 可达到的最低温度为 15K 左右。

3 结果与讨论

超导 T_c 与 Pr 浓度 x 的关系示于图 1。 T_c 定义为样品电阻率下降到外推正常电阻率一半时对应的温度。 $R = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 和 Lu 的母体化合物 RBCO 的超导 T_c 分别为 92.9K, 92K, 92.6K, 91K 和 88K。由图 1 可以清楚地看出, 对于 $R = \text{Nd}$, 超导 T_c 随 x 单调下降, 但在低 x 端 T_c 下降速率更快; 对于 $R = \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}$ 和 Lu , 在低 x 端分别存在一个超导 T_c 平台, 即随 Pr 的增加超导 T_c 近似地保持一个常数值, 然后随着 x 的进一步增加, T_c 单调地降低, 直至超导电性完全消失。

图 1 还清楚地表明, 对于不同的系统, 其 T_c 平台对应的 Pr 浓度范围(简称 T_c 平台宽度, 并用 Δx 表示)是不同的。图 2 示出作为 R^{3+} 半径 r_i^{3+} 的函数的 T_c 平台宽度。可以看出随着 r_i^{3+} 的增大, T_c 平台宽度呈规律性地减小的趋势。图 3 示出对数 T_c 平台宽度与 i^{3+} 之间的关系, 表明一个线性关系, 这意味着遵守 $\Delta x \propto e^{br_i^{3+}}$ 关系, b 为一由实验值确定

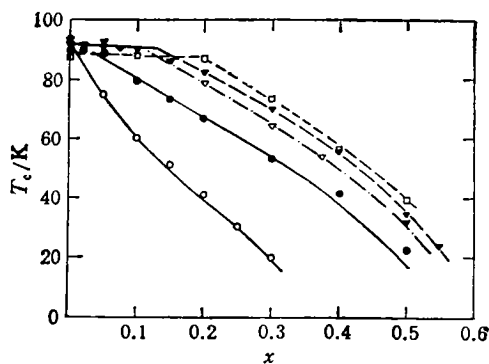


图1 $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的超导 T_c 与 Pr 浓度 x 的关系 $\square$ 为 Lu; $\blacktriangledown$ 为 Yb; ∇ 为 Tm; $\bullet$ 为 Dy; $\circ$ 为 Nd

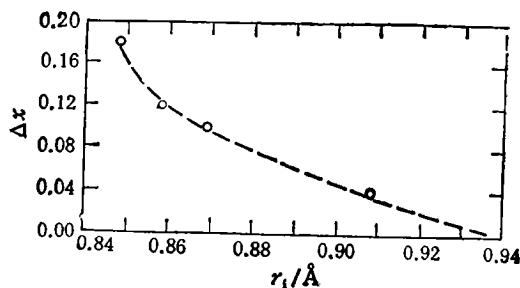


图2 超导 T_c 平台宽度与离子半径 r_i^{3+} 的关系

的常数。

图1还表明了对于不同的 $(R\text{Pr})\text{BCO}$ 系统, T_c 下降速率 dT_c/dx 不同, 且较大的 R^{3+} 半径对应较大的 dT_c/dx 。由此可以推论, 为完全抑制超导电性所需的临界 Pr 浓度 x_{cr} 是不同的。图4示出 x_{cr} 与 r_i^{3+} 的关系, 表明随着 r_i^{3+} 的增大, x_{cr} 单调地减小。考虑到体系自由能关系, 在 $(R\text{Pr})\text{BCO}$ 系统中, PrBCO 晶胞团 (cluster) 的形成可定性地说明不同体系中 dT_c/dx 不同的原因^[25]。

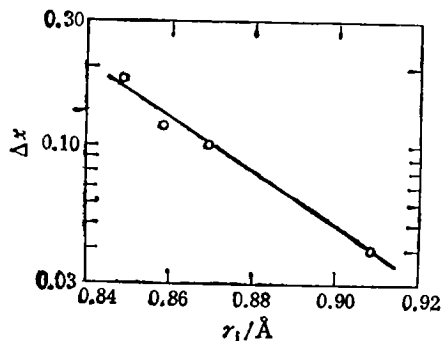


图3 对数 T_c 平台宽度与 r_i^{3+} 的关系

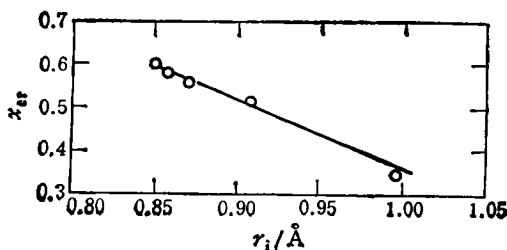


图4 不同的 $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系统中临界 Pr 浓度 x_{cr} 与 R^{3+} 离子半径 r_i 的关系

稀土元素除 Eu 和 Lu 外, 都有大小不同的三价离子磁矩, 但是它们替代 YBCO 中的 Y 而形成的异质同构体都具有 90K 左右的超导 T_c 。这表明三价离子磁矩对超导电子对的形成没有明显的抑制作用, 因此也谈不上任何规律关系。但是 $R = \text{Pr}$ 是唯一的例外, PrBCO 既不是超导体也不具有金属性。从元素周期表中 Pr 到 Lu, 三价离子 R^{3+} 半径逐渐减小, 这些稀土元素的 RBCO 化合物的非弹性中子散射^[26]和 X 射线粉末衍射^[27]结构分析表明, 点阵常数随 R^{3+} 半径的增大而单调增大, $R = \text{Pr}$ 也对应于最大的点阵常数和单胞体积。因此, 由 R^{3+} 半径 r_i 从 Lu^{3+} 到 Pr^{3+} 的逐渐增大, 超导 T_c 从 RBCO 的 90K 到 PrBCO 超导电性的消失, 可能是由于存在着一个临界 R^{3+} 半径 r_{ic} , 并且它的大小约为 $r_i(\text{Nd}) < r_{ic} < r_i(\text{Pr})$ 。Vašek 等人^[28]在 $\text{Pr}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的研究中提出了

一个 Pr^{3+} 和 R^{3+} 的平均临界离子半径的概念。

光发射^[1]实验结果已经表明,与 RBCO 中的 R 4f 电子相比,PrBCO 中的 Pr 4f 电子波函数具有更强的空间延展性。我们认为,从 90K RBCO 超导体到 PrBCO 非超导体的过渡中,这种 4f 电子波函数延展性的差异可能起着关键作用。4f 电子波函数大的空间延展性导致 Pr 4f 电子与 CuO_2 面中传导空穴之间的杂化,从而导致超导电性的抑制。4f 电子波函数空间延展性的差异取决于 r_i 的大小, $r_i < r_{ic}$ 时,4f 电子处于局域态,并且不与 CuO_2 面中的传导空穴发生杂化作用;反之, $r_i > r_{ic}$ 时,4f 电子处于延展态,并和传导空穴发生的杂化作用导致超导电性的抑制。当然,杂化引起的超导电性抑制可以起因于 Pr^{3+} 磁矩引起的电子对磁破裂,也可以起因于传导空穴的局域化。从电子对的磁破裂机制出发,可以说明为什么其余的磁性稀土离子尽管有些磁矩比 Pr^{3+} 大得多,但是并不产生明显的电子对的磁破裂效应。

XRD 结果^[29]表明,随着 R^{3+} 半径的改变,RBCO 点阵中最突出的距离变化是跨过 R^{3+} 的 $Cu1-Cu2$,这个距离随 R^{3+} 半径的增加而增大,但是点阵常数 c 随 R^{3+} 半径增大得很慢,这意味着跨过 Ba^{2+} 的 $Cu1-Cu2$ 距离随 R^{3+} 半径的增大而减小。因此,当具有最大离子半径的 Pr 部分地替代 RBCO 中的 R 时,一方面引起相邻 CuO_2 平面的畸变,另一方面 Pr^{3+} 也受到相邻 CuO_2 平面的压缩作用。这种畸变和压缩作用将随 R^{3+} 的减小而增强。 Pr^{3+} 的压缩应该引起 Pr^{3+} 半径的减小,进而导致 Pr 4f 电子局域化的增强。当压缩后的 Pr^{3+} 半径 $r_i(Pr) < r_{ic}$ 时,4f 电子处于局域态,并失去与传导空穴之间的杂化作用。因而在低的 Pr 浓度范围内,Pr 替代失去了对超导 T_c 的抑制作用,从而出现 T_c 平台。另一方面,随着 Pr 浓度的增加,Pr 替代引起的畸变增大而压缩作用则减小,并且将最终导致 Pr^{3+} 回复到比 r_{ic} 大的状态。因而,当 Pr 浓度 x 进一步增加时,导致 Pr 诱导的 T_c 抑制随 x 的增强。再者, R^{3+} 半径愈小, $Cu1-Cu2$ 也愈小, Pr^{3+} 受到的压缩作用愈大,要回复到 $r_i(Pr) > r_{ic}$ 状态所必须的 Pr 浓度也愈高,因而 T_c 平台宽度也就愈大。这就是所谓的 T_c 平台离子尺寸效应的起因。当 R^{3+} 较大时, Pr^{3+} 受到的压缩作用很小,以致不可能出现 $r_i(Pr) < r_{ic}$ 情况,因此 $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系统中不会产生 T_c 平台,如图 1 中 $R = Nd$ 所示。

- [1] J. S. Kang, J. W. Allen, Z. X. Shen, W. P. Ellis, J. J. Yeh, B. W. Lee, M. B. Maple, W. E. Spicer and I. Lindan, *J. Less-Common Metals*, **148** (1989), 121.
- [2] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier and J. W. Allen, *Phys. Rev.*, **B42** (1990), 4823.
- [3] U. Walter, E. Holland-Moritz, A. Severing, A. Erle, H. Schmidt and E. Zirngiebl, *Physica*, **C** **153-155** (1988), 170.
- [4] L. Soderholm, C. K. Loong, G. L. Goodman, U. Welp, J. Bolender and C. W. Williams, *Physica*, **B163** (1990), 655.
- [5] D. D. Sarma, P. Sen, R. Cimino, C. Carbope, W. Gudat, E. V. Sampathkumaran and I. Das, *Solid State Commun.*, **77** (1991), 377.
- [6] G. Y. Guo, and W. M. Temmerman, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 6372.
- [7] G. L. Goodman and L. Soderholm, *Physica*, **C171** (1990), 528.
- [8] A. Matsuda, K. Kineshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe and T. Yamada, *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 2910.
- [9] Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, E. A. Early, B. W. Lee, C. L. Seaman, K. N. Yong, H. Zhou and M. B. Maple, *Solid State Commun.*, **65** (1988), 1001.

- [10] J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple and I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989), 2516.
- [11] U. Neukirch, C. T. Simmons, P. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindl and D. D. Sarma, *Europhys. Lett.*, **5** (1988), 567.
- [12] M. W. Shafer, T. Penny, B. L. Olson, R. L. Green and R. H. Koch, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 2914.
- [13] H. J. Rosen, R. M. Macfarlane, E. M. Engler, V. Y. Lee and R. D. Jacowitz, *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 2460.
- [14] A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP*, **12** (1961), 1243.
- [15] Chan-Soo Jee, A. Kebede, D. Nichols, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, I. Perez, R. E. Salomon and P. Schlottman, *Solid State Commun.*, **69** (1989), 379.
- [16] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn and L. Bernardez, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 4517.
- [17] Yunhui Xu and Weiyan Guan, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 2183.
- [18] J. C. Ho, C. Y. Wu, Y. X. Tian, Y. J. Tang, X. L. Cheng, X. W. Cao and S. H. Liou, *Solid State Commun.*, **82** (1992), 385.
- [19] X. X. Tang, A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Physica*, **C161** (1989), 574.
- [20] In-Sang Yang, G. Burns, F. H. Dalol and C. C. Tsuei, *Phys. Rev.*, **B42** (1990), 4240.
- [21] In-Sang Yang, A. G. Schrott and C. C. Tsuei, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 8921.
- [22] Cao Xiao-wen, He Jian-min, *ACTA PHYSICA SINICA (Overseas Edition)*, **3** (1994), 697.
- [23] Cao Xiao-wen, *ACTA PHYSICA SINICA (Overseas Edition)*, **3** (1994), 583.
- [24] Yunhui Xu and Weiyan Guan, *Physica*, **C183** (1991), 105.
- [25] 曹效文、许小年、方军、何健民, 中国第七届凝聚态和统计物理会议文集, 1993年10月, 合肥.
- [26] H. Asano *et al.*, *Physica*, **148B** (1987), 302.
- [27] Z. Tomkowicz, A. Szytula and K. Wojciechowski, *Supercond. Sci. Technol.*, **5** (1992), 373.
- [28] P. Vasek, P. Svoboda, E. Pollert, D. Zemanova, A. Kufudakis, Ch. Mitros, H. Gamari-Seale and D. Niarchos, *Physica*, **C196** (1992), 90.
- [29] M. E. Lopez-Morales, D. Rios-Jara, J. Taguena, R. Escudero, S. La Placa, A. Bezing, V. Y. Lec, E. M. Engler and P. M. Grant, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 6655.

ION SIZE EFFECT OF T_c -PLATEAU IN $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

CAO XIAO-WEN

(*Institute of Plasma Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

Y. J. TANG J. C. HO

(*Department of Physics and National Institute for Aviation Research,
Wichita State University, Wichita, KS67260, USA*)

(Received 17 November 1993)

ABSTRACT

Dependence of superconducting T_c upon Pr-substitution concentration x was studied systematically in $R_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system with $R = \text{Nd, Dy, Tm, Yb}$ and Lu . It was found that there is a T_c -plateau in the range of low x as R^{3+} radius $r_i \leq r_i$ (Dy). The Pr-concentration width corresponded by T_c -plateau exhibits a R^{3+} ion size effect. We suggest that the ion size effect of T_c -plateau might result from the change of local state of Pr 4f electron. A critical R^{3+} radius, r_{ic} , is suggested and superconductivity disappears as $r_i > r_{ic}$.

PACC: 7410; 7470V