

正交和四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热膨胀系数

阮耀钟 李立平 胡学龙 彭定坤* 胡俊宝* 张裕恒

(中国科学技术大学物理系)

1988 年 3 月 15 日收到

用电容法测量了正交和四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热膨胀系数与温度的关系。结果表明, 正交样品在 205K 附近, 四方样品在 92—130K 之间热膨胀系数有异常。估计前者可能与晶格的不稳定性有关, 说明具有较强的电-声子相互作用, 后者可能与结构转变有关, 因此破坏了高温超导电性。同时也发现正交样品在 92K 热膨胀系数有微小跳跃。由此估计了压力效应。

一、引 言

Y-Ba-Cu-O 体系作为液氮温度以上的超导体, 已引起人们极大的兴趣, 对它进行了广泛的研究^[1,2]。其中晶格的不稳定性和氧缺位等对高温超导电性的影响尤为关注。Jorgensen^[3] 等分析了 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 和 La_2CuO_4 的超导电性, 指出 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中的 Ba 抑制了晶格的 Peierls 相变, 导致高 T_c 的超导转变。为了考察 YBaCuO 体系中是否存在晶格不稳定性, 我们测量了正交和四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的膨胀系数与温度的关系。

二、实 验

实验样品采用混合硝酸盐热解法制备。把按适当比例配制的 Y, Ba, Cu 的硝酸盐水溶液加热蒸发、热解, 在 850°C 灼烧, 得微细粉料; 再把这些粉末充分研磨, 压片成形, 在 950°C 氧气气氛中烧结 10h 后, 取出其中若干试样在空气中淬火; 其余的随炉冷却。X 射线衍射分析表明, 空气淬火的样品为四方结构, 其电阻测量表明在 200K 以上为金属性, 在 200K 以下为半导体行为^[4]; 随炉冷却的为正交结构, 其电阻行为始终为金属性, 零电阻温度为 92K, 样品致密性很好。

热膨胀系数采用我们自己制作的三端变压器电桥测量^[5], 其长度相对变化 $\Delta L/L$ 的测量精度为 10^{-7} 。实验中直接测得的长度相对变化 $\Delta L/L = (\Delta L_s/L_s - \Delta L_{Cu}/L_{Cu})$, 其中 $\Delta L_s/L_s$ 为样品长度的相对变化, $\Delta L_{Cu}/L_{Cu}$ 为无氧铜支架的长度相对变化。因为 $\Delta L_{Cu}/L_{Cu}$ 随温度的变化是平滑的, 故实验测得的 $\Delta L/L$ 的任何反常, 可以认为完全是由样品引起的。另外, 考虑到样品是多晶的, 可以看作是各向同性的, 所以 $\Delta L/L$ 与样品体积的相对变化成正比。

* 中国科学技术大学材料科学系。

三、结果与讨论

正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体的热膨胀系数与温度的关系如图 1 所示。其中 α 是将实验数据按五点三次滑动最小二乘法拟合后求得。由图 1 可见, 试样的热膨胀系数在 205K 附近有一明显异常。内耗^[6]、正电子湮没^[7]和超声吸收^[8]等在 200K 附近也发现异常, 我们认为, 这一异常可能与氧缺位的移动或晶格的不稳定性有关。

由图 1 还可看到, 在超导转变温度 92 K 附近, 膨胀系数有一微小跳跃。为了更清楚地表示这一变化, 图 2 给出了 92K 附近 $\Delta L/L$ 与温度的关系。正如超导理论指出的, 当不存在磁场时, 超导转变属于二级相变, 在超导转变温度 T_c 处热膨胀系数不连续。由图 2 可见, 超导态与正常态的热膨胀系数在 T_c 处的差为

$$\alpha_s - \alpha_n = 0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}.$$

按照相变理论^[9], 在 $T = T_c$ 时,

$$dT_c/dP = VT_c(\alpha_n - \alpha_s)/(c_n - c_s),$$

式中 V 为试样体积, P 为压强, c_n, c_s 分别为正常态和超导态的比热。根据文献 [10] 的报道,

$$c_s - c_n = 0.55 \text{J/mol} \cdot \text{K},$$

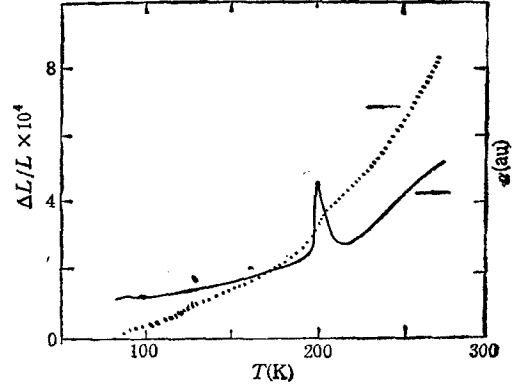


图 1 正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热膨胀系数与温度的关系
实验点为长度相对变化 $\Delta L/L$; 实线为热膨胀系数 α

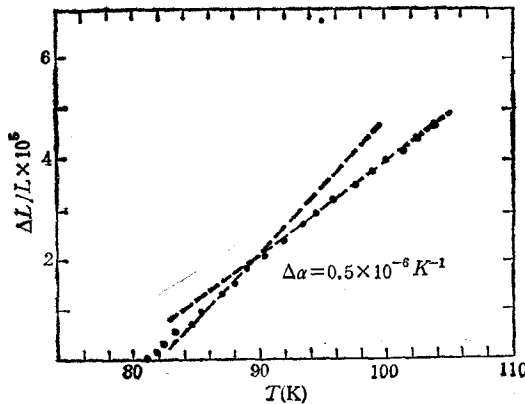


图 2 超导转变温度附近正交 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
超导体的长度相对变化

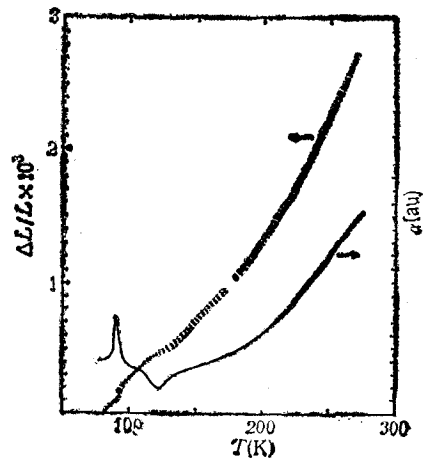


图 3 四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热膨胀系数与温度的关系
实验点为长度相对变化 $\Delta L/L$; 实线为热膨胀系数 α

于是可得

$$\frac{dT_c}{dP} = 0.49 \times 10^{-3} \text{K/Pa.}$$

这估计值与 Hor 等^[11]报道的压力效应基本符合。

图 3 为四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的热膨胀系数与温度的关系。由图 3 可见,对四方样品,在 205K 附近热膨胀系数无异常;但在 92—130K 之间,样品的热膨胀系数却有较复杂的行为。对电阻、比热^[4]等的研究也发现在此附近有反常,我们认为四方样品在该温区可能经历了一相变。

Douglass^[12] 在研究超导电性和点阵不稳定性时指出,根据超导电性的声子机制,只有在结构不稳定的化合物或接近点阵不稳定的物质中才能获得较高的临界温度。在这些材料中存在的较强的电-声子相互作用,不仅会直接导致 T_c 的提高,而且能通过声子谱软化间接地促使 T_c 值增大。但是,太强的声子软化会引起系统的不稳定,使之发生结构转变,这将限制 T_c 的进一步提高。按照这一观点,四方 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 样品在 92—130K 之间的相变可能是破坏它的高温超导电性的一个重要因素。同样,对正交样品,如果能设法抑制在 205K 附近的反常,也许会对提高 T_c 有利。

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.*, **B64** (1986), 189.
- [2] R. Beyers, G. Lin, E. M. Engler, R. T. Savoy, T. M. Shaw, T. R. Dinger, W. T. Gallagher and R. L. Sandstrom, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- [3] J. D. Jorgensen, H. B. Schuttler, D. G. Hinks, D. W. Capone, I. K. Zhang, M. B. Brodsky, and D. J. Salapino, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1024.
- [4] Zhang Yuheng, Chen Zhaojia, Ruan Yaozhong, Wang Jun, Mao Xinglei, Yang Hongshun, Li Liling, Chen Lin, Cheng Tingzhu, Meng Guangyao, Peng Dingkun and Hu Junbao, submitted to *Chinese Phys. Lett.*
- [5] 阮耀钟、李立平、吴志强、何平笙, *物理学报*, **36**(1987), 1219.
- [6] Du Jiaju, Yin Huaqing, Mao Ou, Wang Xiang, Jiang Jianyi, Yao Weiguo, Sun Jianshan and Lin Lin, proceeding of 1987 international high T_c conference, Beijing, p. 333.
- [7] Zhu Jingsheng, Yang Zhongjin, Song Jianxian, Zhou Xianyi, Wang Jun and Wang Yanfang, submitted to *Science Bulletin*.
- [8] 何豫生、林思涵、向炯、楼永明、陈皓明、张百文, 第三届全国低温物性会议文集,烟台,(1987).
- [9] 管惟炎、李宏成、吴杭生, *超导电性导论*, 科学出版社(1981).
- [10] Chen Zhaojia, Zhao Yong, Yang Hongshun, Chen Zuyao, Zheng Donglin, Qian Yitai, Wu Baimei and Zhang Qirui, *Solid Stat. Commun.*, **64**(1987), 685.
- [11] P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassiliou, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 911.
- [12] D. N. Douglass, *AIP Conf. Proceedings*, No. 4, New York, (1972).

THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ WITH ORTHORHOMBIC AND TETRAGONAL PHASES

RUAN YAO-ZHONG LI LI-PING HU XUE-LONG PENG DING-KUN* HU JUN-BAO*

ZHANG YU-HENG

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

ABSTRACT

Thermal expansion coefficient of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with the tetragonal and orthorhombic structural phases were measured by the method of differential parallel-plate capacitance. There exist anomalies near 205 K for orthorhombic phase and between 92 K—130 K for tetragonal phase respectively. We suggest that the former may be related to the lattice instability, indicating that there is a strong electron-phonon interaction; the latter may result from the structure phase transition which destroys the high T_c superconductivity. A small jump of the thermal expansion coefficient at T_c was observed in the orthorhombic phase and from this the pressure effect was estimated.

* Department of Material Science, University of Science and Technology of China, Hefei.