

$\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系 的超导电性和磁性*

陈小龙¹⁾ 梁敬魁 解思深

中国科学院物理研究所, 北京 100080

乔芝郁 童晓树 邢献然

北京科技大学, 北京 100083

1991 年 9 月 13 日收到

本文研究了 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的晶体结构, 超导电性和磁性. 结果表明, 在 Pr 含量不变的条件下, 超导转变温度随稀土离子半径增大而降低, 当 $x \approx 0.65$ 时, $T_c = 0$; 电子比热和费密能级上的态密度也随稀土离子半径增大而降低. 并讨论了稀土离子半径与杂化的关系.

PACC: 7470V; 7530H

一、引 言

对于传统超导体, 在有磁性杂质存在的情况下, 磁性杂质的电子自旋将与传导电子耦合, 使 Cooper 对破裂, 引起临界转变温度的降低, 这可由 Abrikosov 和 Gor'kov 的 pair-breaking 理论^[1]来描述. 在高温超导体化合物 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=123$) 中, 磁性稀土离子 R^{3+} 对其超导电性却几乎没有影响, 一般认为^[2]这是由于 CuO_2 平面上的电子被完全屏蔽而不受磁性离子电子自旋影响的缘故. 但 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 例外, 其结构与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 同形, 但它不是超导体. 为探索 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 不是超导体的机制, 许多研究者对 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的物性进行了研究. 结果表明, 当 $x \approx 0.55$ 时, 体系的超导电性消失^[3-5], 磁性^[6]、霍耳效应^[7]和比热^[8]测量得出 Pr 的价态接近 4+ 价, 因此, Pr 的多余电子填充 CuO_2 平面上的空穴使得超导电性消失就成为可能. 但是 X 射线吸收能谱^[9-11]的实验结果则表明 Pr 的价态接近于 3+ 价, 同时观察到 Pr 的 4f 电子与 CuO_2 平面导带的杂化. 对不同稀土 Pr 掺杂的 $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系, 使超导电性消失的 Pr 的临界含量 x 不同, 如 Y-123, $x = 0.55$; Gd-123, $x = 0.49$ ^[12]; Eu-123, $x = 0.45$ ^[13]; La-123, $x = 0.2$ ^[14]; Yb-123, $x = 0.6$ ^[14]. 由于杂化程度与原子之间的距离密切相关^[15], 因此, 通过选择离子半径不同的稀土元素进行掺杂, 使得 Pr 与 CuO_2 之间的距离有所改变, 引起杂化程度改变, 从而可能影响到体系的超导电性. 本文选择了两种离子半径差别较大的

* 国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室), 北京 100080.

稀土元素 La 和 Yb, 合成 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 单相样品, 在 Pr 含量不变的条件下, 即载流子浓度不变, 通过改变 La 和 Yb 的相对比例, 考察对体系的超导电性和磁性的影响, 以期阐明 Pr 破坏超导电性的原因。

二、实 验

合成样品的原料为 Yb_2O_3 (99.5%), Pr_6O_{11} (99.5%), La_2O_3 (99%), BaCO_3 (分析纯), CuO (分析纯), 用固相合成烧结名义成分为 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 其中 $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ 的系列样品。首先将原料按比例混匀, 在 900°C 预烧 12h, 研磨后压成 $\phi = 10\text{mm}$, 厚度为 1—2mm 的小圆片, 在 920°C 烧结 24h, 再研磨, 压片和烧结, 重复二次, 最后在 950°C 流动氧气气氛中烧结 48h, 再随炉缓慢冷却至室温。

物相鉴定及点阵常数的测量在日本 Rigaku 全自动衍射仪上进行, 管压为 40kV, 管流为 100mA 用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 在样品中加 Si 作内标, 以校正衍射线的 2θ 角度。

采用标准四引线法测定样品的电阻随温度的变化, 通过样品的电流为 1mA。用提拉法在 T_c 以上温度测量样品的直流磁化率随温度的变化, 所加磁场为 $H = 50000\text{Oe}$ 。

用碘量法测定了所有样品的氧含量^[20], 测量前用光谱纯 CuO 对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的浓度进行了校正, 测量误差优于 0.5%。

三、实 验 结 果

1. 晶体结构及氧含量

粉末 X 射线衍射结果表明, 样品中除 $x = 0.5$ 和 $x = 0.8$ 含有微量 BaCuO_2 ($< 3\%$) 外, 其余均为单相。表 1 给出 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系列样品的点阵常数和氧含量。由表 1 可见, 点阵常数 a, b 均随 x 增加而增大, 其中 b 在 $x = 0.5—0.6$ 之间有突变, 当 $x \approx 0.6$ 时, $a = b$, 晶体结构由正交相变为四方相, 而 c 则在 $x < 0.8$ 范围内变化不大, 单胞体积随 x 增加而增大, 氧含量随 x 无明显变化趋势, 只在 6.84 附近波动。这说明 La^{3+} 没有替代 Ba^{2+} , 而的确替代了 Yb^{3+} , 否则氧含量将随 x 增加而增加, 而点阵常数及晶胞体积将随 x 增加而降低。此外, Yb 有 13 个 4f 电子, 容易形成 Yb^{2+} , 但在形成 123 相时, 它以 Yb^{3+} 形式存在, 否则将不能形成 123 相。

表 1 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的点阵常数, 晶胞体积和氧含量

x	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$v(\text{\AA}^3)$	$7-\delta$
0.0	3.875	3.812	11.61	171.50	6.88
0.2	3.893	3.824	11.62	172.98	6.80
0.4	3.897	3.838	11.64	174.10	6.81
0.5	3.900	3.858	11.61	174.69	6.87
0.6	3.913	3.913	11.59	177.46	6.83
0.8	3.916	3.916	11.69	179.27	6.82

2. 超导电性

图 1 是 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的 T_c 随 x 的变化,图中实验点处的垂直竖线表示 $R-T$ 曲线上在电阻下降(10—90)%处所对应的温度区间。可见 T_c 随 x 的增加几乎呈线性降低,即在 Pr 含量不变的条件下,用 La^{3+} 替代 Yb^{3+} ,使有效稀土离子半径增加,导致 T_c 下降。在 $x=0.6$ 时, $T_c=0$ 。

对于两混合稀土组成的 123 相 $R_xR'_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R, R' 不为 Pr, Ce), 稀土元素之间的相互替代对体系的临界温度几乎没有影响, ΔT_c 一般为 1—2K^[6]。对于本研究体系,在 Pr 含量不变条件下, La^{3+} 取代 Yb^{3+} , 不会带来多余电子填充 CuO_2 平面上的空穴,只能引起 Pr 与 CuO_2 平面距离的变化,因此,有理由认为,超导临界转变温度的降低与 Pr 的电子自旋和 CuO_2 平面的杂化有关。

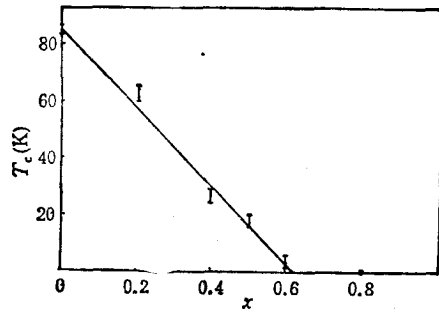


图 1 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的临界转变温度 T_c 随 x 的变化

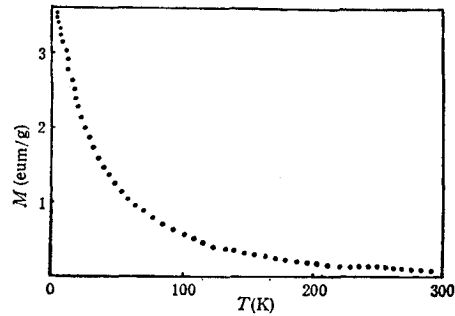


图 2 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.6}\text{La}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的磁化强度 M 随温度 T 的变化 $H = 50000\text{Oe}$

3. 磁化率

作为示例,图 2 给出 $x=0.6$ 的样品在 $H=50000\text{Oe}$ 磁场下的磁化强度 M 随温度的变化。发现所有样品的磁化率与温度的关系均符合居里-外斯定律,

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta),$$

其中 χ_0 为与温度无关的磁化率。常数 C 和居里温度 θ 都可以用最小二乘拟合求得,见表 2。

χ_0 源于原子核的抗磁性、Pauli 顺磁性和 Landau 抗磁性,可表示为

$$\chi_0 = \chi_{\text{core}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}}. \quad (1)$$

核的抗磁性可用下列数据估计出^[17], Yb^{3+} , -20; La^{3+} , -20; Pr^{3+} , -20; Ba^{2+} , -32; Cu^{2+} , -12; O^{2-} , -11 (单位为 $\times 10^{-6}\text{emu/mol}$)。

考虑到磁场对导带电子能带的影响, χ_{Landau} 与 χ_{Pauli} 有下列关系^[18]:

$$\chi_{\text{Landau}} = -1/3 \left[\frac{m}{m^*} \right]^2 \chi_{\text{Pauli}}, \quad (2)$$

其中 m^* 为电子的有效质量,近似取 $m = m^*$, 则(2)式变为

$$\chi_{\text{Landau}} = -1/3 \chi_{\text{Pauli}}. \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式,则得

表 2 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 χ_0 , χ_{core} , χ_{Pauli} , C , θ , R

x	χ_0 (emu/g $\times 10^{-7}$)	θ (K)	C (emu/g $\times 10^{-4}$)	χ_{core} (emu/g $\times 10^{-7}$)	χ_{Pauli} (emu/g $\times 10^{-7}$)	R^*
0.0	19.89	-4.7	23.6	-3.54	35.1	0.984
0.2	16.75	6.47	15.08	-3.58	30.5	0.996
0.4	12.14	13.46	12.36	-3.62	23.6	0.987
0.5	10.57	15.95	10.97	-3.64	21.3	0.990
0.6	2.90	19.26	10.23	-3.66	9.84	0.993
0.8	-6.71	17.59	7.08	-3.70	-4.52	0.998

* R 为拟合相关因子。

$$\chi_{\text{Pauli}} = 3/2(\chi_0 - \chi_{\text{core}}). \quad (4)$$

由此,可估算出 Pauli 顺磁性 χ_{Pauli} , 数值见表 2。注意到 $x = 0.8$ 时, $\chi_{\text{Pauli}} < 0$, 这是由于我们做了 $m^* = m$ 的假设所致, 其实, 在这种情况下可能 $m^* < m$ 。但尽管如此, 由 (4) 式计算的 χ_{Pauli} 仍反映出其变化规律。

有了 Pauli 顺磁性的数据, 可由下式估计电子比热系数 γ 和费密面上的态密度 $N(0)$,

$$\gamma = 1/3(\pi k_B / \mu_B)^2 \chi_{\text{Pauli}}, \quad (5)$$

$$N(0) = (2\pi^2 k_B^2 / 3)^{-1} \gamma = 7.97 \times 10^{30} \cdot \gamma^{[19]}. \quad (6)$$

四、讨 论

由 (5) 和 (6) 式可知, $N(0)$ 与 χ_{Pauli} 成正比。所以, 对 $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系, 费密面上的态密度 $N(0)$, 随着 La 含量的增加而降低。Takabatake^[21] 发现在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中, 随着氧含量的减少, 即空穴浓度的减少, 费密面上的态密度降低。这是因为费密面上的态密度与空穴浓度成正比之故。我们的结果表明, $N(0)$ 在 $x \approx 0.5 - 0.6$ 迅速降低, 与超导电性在此成分范围消失相对应。这表明在 Pr 含量不变的条件下, 增加 La 的含量, 体系的态密度降低。态密度的降低与 CuO_2 平面上的空穴浓度的降低和局域化有关。La³⁺ 取代 Ba²⁺, 会使 CuO_2 平面上的空穴浓度降低, 但前面已述及, 随着 La 含量的增加, 该体系的氧含量没有增加, 晶胞体积也没有减小, 这就排除了 La³⁺ 取代 Ba²⁺ 使空穴浓度大幅度下降的可能性。鉴于此, 我们认为, 增加 La 的含量, 使 Pr 的外壳层 4f 电子与 CuO_2 平面上 O_{2p} 电子相互杂化更强烈, 导致空穴的局域化效应加强, 从而引起超导电性的消失。

La³⁺ 含量增加, 使 Pr 的 4f 电子与 CuO_2 平面上的 O_{2p} 电子相互杂化加强可作如下解释, La³⁺ 的离子半径比 Yb³⁺ 的大, 前者为 1.18 Å, 后者为 0.985 Å, La³⁺ 取代 Yb³⁺ 后, 使得与 Pr³⁺ 相邻的两个 CuO_2 平面上的 Cu 和 O 向 Pr³⁺ 方向产生更大的畸变, 使 O²⁻ 与 Pr³⁺ 的距离减小, 如图 3 所示, 导致 Pr 的 4f 电子与 CuO_2 平面上的 O_{2p} 电子杂化的程度加剧, 空穴可能被完全局域化。当 La³⁺ 达到一定浓度时, 被局域化空穴数目增加到一定数量时, 超导电性也就消失。对于 $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[14] 体系, 当 Pr³⁺ 取代 La³⁺ 进入晶格后, 由于 La³⁺ 的离子半径比 Pr³⁺ 的大, Pr³⁺ 周围的 La³⁺ 使 CuO_2 平面上的 Cu 和 O 向 Pr 离子方向发生很大畸变, Pr 的 4f 电子就与面上 O_{2p} 电子产生强烈的

杂化,空穴被完全局域化。因此,使超导电性淬灭的 Pr 的临界含量就较低 ($x = 0.15-0.20$)。对于 $\text{Yb}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[14] 体系,由于 Yb^{3+} 离子半径较小, CuO_2 面的畸变就不如前者强烈,空穴不被完全局域化,在电场作用下尚可移动。只有当 Pr 含量达到一定值时,某些相邻的 CuO_2 面上的空穴都被局域化,形成很高的势垒,在这种情况下,空穴在电场作用下也不能移动,超导电性也就消失,使超导电性淬灭的 Pr 的临界含量就较高 ($x = 0.6-0.65$)。

至于为什么只有 Pr^{3+} 的 4f 电子能和 CuO_2 平面上的 O_{2p} 电子耦合,而其它稀土离子则不能,即使有效磁矩比 Pr^{3+} 大得多的 Gd^{3+} 的 4f 电子也是如此。我们注意到 Pr^{3+} 离子是 La 系稀土离子中具有 4f 电子中离子半径最大的一个,当其电子云与 CuO_2 平面上的 O_{2p} 电子云交叠,形成杂化,可使系统的能量降低。文献[22]报道用 Pr 取代

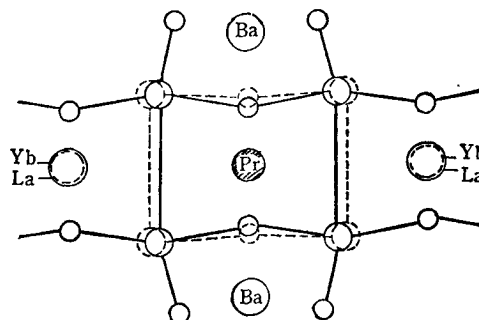


图3 稀土离子半径对 $\text{Pr}(\text{La}, \text{Yb})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 晶胞畸变的影响

$\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 中的 Ca, 对超导电性没有明显影响,这是因为在该相中, Pr-O 六面体的 Pr-O 距离过大 ($2.54 \text{ \AA}$), 以致于 Pr-O 不能杂化。而在 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 结构中, Pr-O 距离较小,一般小于 $2.50 \text{ \AA}$ ^[23], Pr-O 能够杂化,只不过 Pr^{3+} 取代不同稀土 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的 R^{3+} 时, Pr-O 的距离不同, Pr-O 的耦合程度不同,因此对超导电性的淬灭作用也就不同。这就是说,在 Pr-O 六面体结构中, Pr-O 可能存在着一个临界距离,这个临界距离决定着 Pr-O 之间是否能够杂化,但这仍需要今后的工作加以证实。

国家超导重点实验室和中国科学院磁学国家重点实验室在样品测试上提供了帮助,在此表示感谢。

- [1] A. A. A. brikosov and L. P. Gorkov, *Soviet Physics, JETP*, **12**(1961), 1243.
- [2] K. N. Yang, B. W. les, M. B. Maple, and S. S. Laderman, *Appli. Phys.*, **A46**(1988), 229.
- [3] R. J. Cava, B. Batlogy, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. A. Zahurak and P. Werder, *Nature*, **329**(1987), 423.
- [4] J. K. Liang X. T. Xu, S. S. Xie. G. H. Rao, X. Y. Shao and Z. G. Dian, *Z. Phys. B*, **69**(1987), 137.
- [5] Y. Dalichaouch, M. S. Torkachvli, E. A. Early, B. W. Lee, C. L. Seaman, K. N. Yang, H. Zhou and M. B. Maple, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 1001.
- [6] I. Felner, U. Yaron, I. Nowik and E. R. Bauminger, Y. Wolfus, E. R. Yacoly, G. Hilscher and N. Piumayr, *Phys. Rev.*, **40B**(1989), 6739.
- [7] A. Matsuda, K. Kineshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe and T. Yamada, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2910.
- [8] N. Sankar, V. Sankaranaryanan, L. S. Vaidhanathan, G. Rangarju and G. V. Subba Rao, *Solid State Commun.*, **67**(1988), 39.
- [9] U. Neurirch, C. T. Simmons, P. S. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindal and D. D. Sarma, *Europhys. Lett.*, **5**(1988), 567.
- [10] S. Horn, K. Reilly, Z. Fisk, R. S. Kuork, J. D. Thompson, H. A. Borges, C. L. Chang and M. L. denbar, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2930.
- [11] S. Horn, K. Reilly, H. Peterson, M. Schaible, R. J. Floran, C. L., Chang and M. L. denboer, *J. J. Magn. Mater*, **76**(1988), 591.

- [12] K. Talka, A. S. Zythta, Z. Tomkowicz, A. Zygmant and R. Duraj, *Physica*, C171(1990), 287.
- [13] H. Iwasaki, Y. Da Lichaouch, J. J. Market, G. Nieva, C. L. Seaman and M. B. Maple, *Physica*, C169 (1990), 146.
- [14] 梁敬魁、陈小龙, 中国科学, (1992).
- [15] W. H. Harrison, *Electron Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco, 1980).
- [16] John T. Market, Yacine Dalichauch and M. B. Maple, in *Rare Earth and other Substitutions in High Temperature Oxide Superconductors in Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, by Edited D. M. Ginsberg, (World Scientific, Singapore, 1989).
- [17] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, 2nd Ed. (Interscience Publishers Inc., New York, 1956).
- [18] R. W. White, *Quantum Theory of Magnetism*, (McGraw-Hill, Inc., New York, 1970).
- [19] T. P. Orlando, E. J. McNiff, Jr., S. Foner and M. R. Beasley, *Phys. Rev.*, B19(1979), 4545.
- [20] 陈小龙、梁敬魁、解思深、乔芝郁、童小树、车广灿, 稀土, 16(1992), 93.
- [21] T. Takabatake, M. Ishirawa and T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(1987), 2910.
- [22] Z. Z. Zheng, L. Shong, X. Fei and R. M. Hazen, *Phys. Rev.*, B39(1989), 2918.
- [23] Robert, M. Hazen in *Physical Properties of High Temperature Superconductor II*, Ed. by Donald M. Ginsberg, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1990).

SUPERCONDUCTIVITY AND MAGNETIC PROPERTIES OF



CHEN XIAO-LONG¹⁾ LIANG JING-KUI XIE SI-SHEN

Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080

QIAO ZHI-YU TONG XIAO-SHU XING XIAN-RAN

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100080

(Received 13 September 1991)

ABSTRACT

The crystal structure, superconducting and magnetic properties of $\text{Pr}_{0.2}\text{Yb}_{0.8-x}\text{La}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ have been investigated. The results show that with the concentration of Pr being constant, the critical transition temperature T_c of this system decreases with the increasing of La concentration and T_c is quenched at $x=0.6$. The coefficient of electron specific heat and the density of states $N(0)$ inferred from magnetic measurements also decrease with x . The relation between the effective radii of rare earth elements and hybridization is discussed in brief.

PACC: 7470V; 7530H

1) CCAST (World Laboratory), Beijing 100080.