

$\text{LnBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}$) 的超导电性^①

汪 浩 高孝恢

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要 制备了 $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{YbBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.2$) 的样品。两个体系的 T_c 值都表现出随 x 非单调变化的现象, 但 Y 系的 T_c 下降幅度比 Yb 系的大得多, 这可能是掺 Yb、Ca 引起体系氧含量下降、同时掺 Ca 加强了晶格中原子间相互作用和 Cu-O 面与 Cu-O 链的耦合两种效应共同作用的结果。

关键词 $\text{LnBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}$) 氧含量 Cu-O 面与 Cu-O 链的耦合

Y-Ba-Cu-O 体系高温超导体发现以来, 人们用各种元素部分替代 Y、Ba、Cu 及 O, 通过观察 T_c 的变化与元素替代的关系, 进而研究其结构效应及超导机制。Mn、Fe、Ni、Zn、Co、Al 等元素对 Cu 的替代均较大地降低了 T_c ^[1]。稀土元素对 Y 位的替代对 T_c 的影响较弱^[2], 但某些元素如 Yb 的 123 氧化物的 T_c 较低^[2-3], 这可能是由于 Yb 的最外层电子排布为 $4f^{14}6s^2$, 较 Y ($4d^15s^2$) 不容易失去 $4f$ 电子的缘故。

以 Sr、Ca 替代 Ba 也做了许多工作, Veal^[4]等人得出的结论是 T_c 随 Sr、Ca 替代量单调下降; 都有为^[5]认为 Sr 替代 Ba 可能会出现复杂的 R - T 曲线, 并认为有可能存在 230 K 的超导相; Zhao Y^[6]等人的实验表明, Sr 替代 Ba 导致 T_c 随掺杂量非单调变化, 在掺杂量达到 50% 时出现极大值现象。有些作者把这种现象归结为 T_c 与载流子浓度之间非单调变化的结果^[7]。但我们认为, 在研究 Ba 位元素的替代效应时, 除了考虑载流子浓度的变化外, 还应当考虑到 Sr、Ca 的电负性大于 Ba, 而 Sr、Ca 的离子半径小于 Ba 的离子半径, 这些因素都会影响到 Sr、Ca 对 Ba 位的替代效应。

因此, 本工作选取替代体系 $\text{LnBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}$), 研究 Yb 对 Y 和 Ca

对 Ba 的元素替代效应。

1 实验方法

样品制备采用固相反应法。将分析纯的原料 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 分别按照名义成分 $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 以及 $\text{YbBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.2$) 配比, 充分研磨后于 900 °C 在空气中预烧 24 h, 随炉冷却后再次研磨, 于 920~940 °C 通氧烧结 24 h, 随炉冷却至室温。

用标准直流四引线法测量样品的电阻-温度关系; 结构分析采用 SIEMENS D500 全自动 X 射线衍射仪, X 光电子能谱分析在 MIRCO MK I 电子能谱仪上进行。

2 结果分析与讨论

R - T 测量的 $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{YbBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.2$) 两个体系的 T_c 值及其与 x 的关系如图 1 所示。由图可见, 两个体系的 T_c 值都表现出随 x 的非单调变化的现象, 在 $x=1$ 时出现极大值, 且 Y 系的 T_c 下降幅度比 Yb 系的要大得多。

① 国家超导中心资助 收稿日期: 1994-08-24; 修回日期: 1994-11-01

X 射线衍射分析表明: $x < 0.8$ 时, 样品的单相性较好; $x > 0.8$ 时, 样品中出现少量杂相。附表是根据 X 射线衍射分析指标化得到的部分样品的晶胞参数。

由表可见, 随着 Ca 替代 Ba 的量逐渐增加, 体系的正交化程度减弱, 四方化程度增强(以 $(b-a)/a$ 来表征结构的正交化程度), 同时 c 轴的长度逐渐缩短。

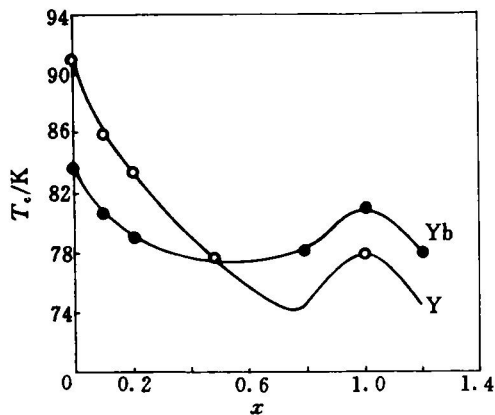


图1 T_c - x 关系图

附表 $\text{LnBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Yb}$) 晶格参数

体系	x	a	b	c	$(b-a)/a$
Y-Ba-Ca-Cu-O	0	3.8269	3.8868	11.6824	0.0156
	0.1	3.8234	3.8812	11.6692	0.0151
	0.5	3.8320	3.8868	11.6580	0.0127
	1.0	3.8365	3.8798	11.5167	0.0113
Yb-Ba-Ca-Cu-O	0	3.8196	3.8832	11.6649	0.0167
	0.1	3.8176	3.8768	11.6615	0.0155
	0.5	3.8202	3.8749	11.6555	0.0143
	1.0	3.8183	3.8714	11.6334	0.0139

前面已经提到一些文献报道过 $\text{Yb-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的 T_c 要低于其它稀土元素(除 Pr、Tb、Ce 外)的 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 氧化物, 我们合成的样品 T_c 也仅为 84 K, 我们认为这可能与元素 Yb 的原子结构及离子性有关。Yb 的原子最外层电子排布为 $4f^{14}6s^2$, 与 Y ($4d^{15}5s^2$) 相比, 由于 $4f^{14}$ 结构的特殊稳定性, 可能失去 $4f$ 电子较不易。

从文献[8]中查得元素 Y 的第一、二、三电离能分别为 6.38、12.24、20.52 eV, Yb 的

分别为 6.25、12.18、25.03 eV。由此可见, Y 和 Yb 的第一、二电离能相差不大, 但 Yb 的第三电离能却比 Y 的大得多, 这样, Yb 较 Y 不易失去第三个价电子, Yb^{3+} 的有效正电荷可能要小于 Y^{3+} 的有效正电荷, 这可能会影响到 Yb^{3+} 形成 123 氧化物时的晶体结构和电子结构。

我们作了 $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{YbBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.2$) 样品的 X 光电子能谱分析(XPS), 图 2 为样品中 Ba、Y、Yb、Cu 的结合能数据。

由图 2 可见, Ca 取代 Ba 前后 Y_{3d} 、 Yb_{3d} 及 Ba_{3d} 的结合能基本不变, 但当 $x=0$ 时, $\text{Yb-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能(933.4 eV)相对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能(934.2 eV)向低能方向位移了 0.8 eV。这样, 在 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中, 铜离子的平均正电荷要小些。这可能是由于 Yb^{3+} 的有效正电荷小于 Y^{3+} 的有效正电荷, 使 Yb^{3+} 对 Cu-O 平面上的氧离子 O(b)、O(c)吸引减弱, O(b)、O(c)偏离 Yb 使 Cu(b)-O(b)的键长缩短。由图 3 的 Y-Ba-Cu-O 的晶体结构图可见, Cu-O 面上的 Cu、O 并非完全处于同一平面上, 氧离子略向 Y 位靠拢。O(b)、O(c)偏离 Yb^{3+} 增加了它们与 Cu(b)处于同一平面的趋势。一般来说, Cu-O 之间的键有较大的共价性^[9], Cu(b)-O(b)键长缩短使 Cu(b)的正电荷减小, Cu(b)对 O(d)的吸引减弱, 使 O(d)靠近 Cu(a), 对 O(a)的排斥加强, 导致 O(a)容易失去而氧含量降低, 因此 T_c 降低。

当 Ca 对 Ba 的取代量达到 $x=1.2$ 时, 我们观察到了 T_c 随取代量非单调变化的现象。目前关于这种类型的问题一般都归结为取代改变了体系的载流子浓度, 从而对 T_c 产生影响^[7]。但在这里我们还想提出一种看起来更为直接的可能想法: 从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的晶体结构看, Ba^{2+} 虽然与 O(a)不在同一平面上, 但 Ba^{2+} 与 O(a)可认为是直接配位的。由于 Ca 的电负性大于 Ba(电负性: Ba 0.89; Ca 1.00), Ca 替代 Ba 后对 O(a)的吸引减弱, 引起氧含

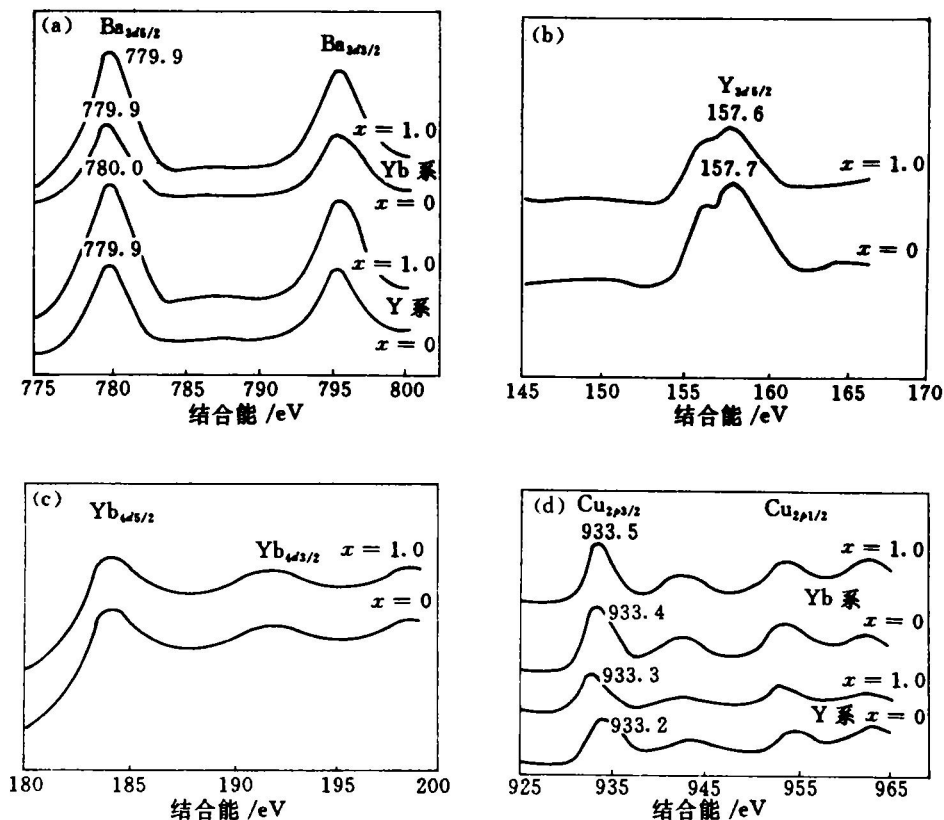


图 2 XPS 测试结果

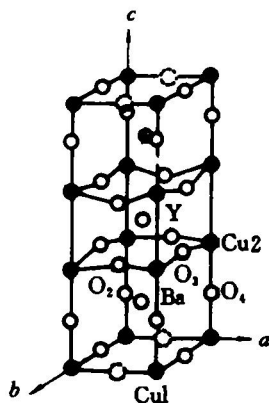


图 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 的晶体结构图

量减少, 我们的实验结果中随 Ca 替代量增加, 样品的正交化程度减弱, 四方化程度增强这一点可能是与氧含量的减少对应的, 因此 T_c 下降。另一方面, Ca^{2+} 的离子半径小于 Ba^{2+} 半径

(离子半径: Ba^{2+} 13.5 nm; Ca^{2+} 9.9 nm), Ca^{2+} 进入晶格将加强晶格中原子间的相互作用和 Cu—O 面与 Cu—O 链的耦合。正如在 La-Ba-Cu-O 中以 Sr 替代 Ba 会引起 T_c 升高一样^[10], 以 Ca 替代 Ba 相当于向体系施加了一个“压力效应”。Kareu 等人^[11]研究了 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体系的压力效应, 发现随着 x 的增大, c 轴逐渐缩短, 晶格收缩的程度可与一定的外加压力相比较。从附表可见, 我们制备的样品中 Ca 含量的增大与 c 轴的缩短是对应的。因此我们认为, Ca 对 Ba 位的替代效应也可能是氧含量的减小以及晶格中原子间相互作用和 Cu—O 面与 Cu—O 链的耦合得到加强两种因素共同作用的结果。当后者处于有利地位时, T_c 上升; 反之, 则 T_c 下降, 并在某一点出现一个极大值。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中掺 Ca 对 T_c 的影响比 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体系的要大得多, 这是我们观察到的另一个有趣的现象。从图 2 的 XPS 结果可以发现: 在 $\text{YBaCaCu}_3\text{O}_y$ 中, $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能相对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能降低了 1 eV (934.2 ~ 933.2 eV); 而在 $\text{YbBaCaCu}_3\text{O}_y$ 中, $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ 的结合能基本不变 (933.4 ~ 933.3 eV)。这可能是因为 Ca 替代 Ba 后加强了 Cu—O 面与 Cu—O 链的耦合, 同时也使 $\text{YBaCaCu}_3\text{O}_y$ 中 Cu(b)—O(b)、O(c) 键长缩短, Cu(b) 的电正性降低, 使 O(d) 向 Cu(a) 偏离, 对 O(a) 的排斥增强, 导致氧含量减少而 T_c 下降。但在 $\text{YbBaCaCu}_3\text{O}_y$ 中, 由于 Cu—O(b)、O(c) 键长本已缩短, 受的影响就要小得多, 因此氧含量变化不大, T_c 的降低幅度较小。

3 结论

制备了 $\text{YBa}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ 以及 YbBa_{2-x}

$\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1.2$) 的样品。两个体系的 T_c 值都表现出随 x 非单调变化的现象, 但 Y 系的 T_c 下降幅度比 Yb 系的大得多。这些结果可能是掺 Yb、Ca 引起体系氧含量下降, 同时掺 Ca 加强了晶格中原子间相互作用和 Cu—O 面与 Cu—O 链的耦合两种效应共同作用的结果。

参考文献

- 1 Tarascon J M *et al.* Phys Rev B, 1988, 37(13): 7458.
- 2 Buchner B *et al.* Solid State Commun, 1990, 73(5): 357.
- 3 张玉苓. 物理学报, 1990, 39(1): 154.
- 4 Veal B W *et al.* Appl Phys Lett, 1987, 51(4): 279.
- 5 都有为. 物理, 1989, 19(1): 65.
- 6 Zhao Y *et al.* Phys C, 1988, 152(3): 513.
- 7 Uemural Y J *et al.* Phys Rev Lett, 1989, 62(19): 2317.
- 8 印永嘉等. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 1992: 6.
- 9 Cava R J *et al.* Phys Rev Lett, 1987, 58(4): 408.
- 10 Karen P *et al.* J Solid State Chem, 1991, 92(1): 52.