

# YBa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 体系的正电子湮没辐射 一维角关联谱研究\*

周 先 意

(中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015 和中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

张 酣

(北京大学物理系, 北京 100871)

袁松柳 王顺喜

(中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031)

朱 警 生

(中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

张 其 瑞

(浙江大学物理系, 杭州 310027)

## 摘 要

通过对 YBa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 高温超导体体系正电子湮没辐射一维角关联谱的测量, 并结合超导临界温度  $T_c$ 、氧含量以及晶体结构的综合分析, 发现: Sr 的替代, 使体系的正交化程度减弱,  $T_c$  系统地下降, 氧含量基本不变, 也没有影响 Cu-O 链的电子结构, 但却引起了 Cu-O 面电子结构的较大变化。据此, 作者认为 Cu-O 面的局域电子结构是 1:2:3 相高温超导体中高温超导电性的决定因素。

## 一、引 言

自从 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 高温超导体发现以来, 用元素替代法来探知各格点元素的作用, 进而研究其高温超导电性机制, 已经取得了重要进展。早期的研究表明<sup>[1]</sup>, 当体系的结构由正交过渡到四方时, 便失去超导电性, 故而认为正交相结构是决定高温超导电性的重要因素。其后, Xiao 等<sup>[2]</sup>从 Ga、Zn 替代 Cu 的研究中发现, Ga 替代了 Cu(1) 位置, 体系的结构由正交转变为四方, 但仍具有液氮温区的超导电性, 而 Zn 替代了 Cu(2) 位置, 引起了  $T_c$  的大幅度下降, 从而确认了 Cu-O 面是决定超导电性的关键因素。但也有实

本文 1990 年 12 月 22 日收到。

\* 本工作得到国家超导研究和发展中心资助。

验证实<sup>[3,4]</sup>, Co、Fe 等元素替代了 Cu(1), 对高温超导电性的影响并不亚于替代 Cu(2) 位置的 Zn. 为了进一步研究 Cu-O 链和 Cu-O 面对高温超导电性的作用, 对体系电子结构的深入研究是十分必要的. 特别是改变面和链之间 Ba 位元素的性质, 会给 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 体系中高温超导电性机制的认识提供有用信息. 虽然 Ba 位替代已做了一些工作, 但对 Ba 位替代引起 T<sub>c</sub> 下降的机理并不清楚, 也未见 Ba 位元素替代对电子结构影响的报道. 由于正电子湮没谱对电子结构的高度敏感性, 在材料, 特别是金属材料电子结构的研究中, 得到了广泛的应用<sup>[5]</sup>. 到目前为止, 高温氧化物超导体元素替代效应的正电子湮没研究所见不多.

我们用 Sr 原子替代了处于 Cu-O 面和链之间的 Ba 位元素, 通过超导临界温度 T<sub>c</sub> (指中点转变温度, 下同)、氧含量、晶体结构以及正电子湮没辐射一维角关联谱(以下简称一维角联)的综合分析, 研究了 YBa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 体系电子结构、晶体结构及其与高温超导电性的关联. 作者认为, Cu-O 面的局域电子结构是 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 体系中高温超导电性的决定因素.

## 二、实验方法

分析纯的 BaCO<sub>3</sub> (或 SrCO<sub>3</sub>)、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 按给定的比例混合均匀, 于 930°C 空气中预烧 24 小时, 然后加压成形, 在 930°C 氧气中退火 24 小时, 最后随炉冷却. 所得样品的密度大约为理论密度的 85%, 晶粒平均大小约为 45 μm. 因此晶粒间界对正电子湮没谱的贡献可以忽略不计. X 射线衍射分析采用日产 RIGAKU/Max-γA<sup>2</sup> 型转靶 X 射线衍射仪. 样品的超导临界温度 T<sub>c</sub> 由电阻法决定. 电阻温度关系采用常规的四引线法测得, 用经过标定的 Ge 电阻温度计测量样品的温度, 电压由精度为 10<sup>-8</sup>V 的 181 型数字电压表读出.

一维角关联的测量是在常规的长缝几何装置上进行的, 其几何角分辨为 0.33 mrad. 正电子源为强度 30 mCi 的固体 <sup>22</sup>NaCl. 每条谱总计数不少于 25000. 测量时间为 36 小时. 所有样品的一维角关联均是在室温下空气中测得的.

正电子湮没一维角关联谱所测量的是相应于两湮没光子之间偏角 θ 的湮没事件数 N(θ). θ 与电子波矢 **h** 有关, θ = ħk<sub>z</sub>/mc, k<sub>z</sub> 为电子波矢在 z 方向的分量. 理论分析表明:

$$N(p_z) = \int dp_x dp_y \rho^{2r}(p_x, p_y, p_z),$$

其中

$$\rho^{2r} = \text{Const.} \sum f[E_j(\mathbf{k})] |\int \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) d\mathbf{r}|^2,$$

式中, **p** 为湮没光子的动量, f[E<sub>j</sub>(**k**)] 是电子的 Fermi 分布函数, ψ<sub>**k**,j</sub>(**r**), ψ<sub>+</sub>(**r**) 分别是电子和正电子的波函数, 求和对所有的电子占有态进行. 一般情况下, 总有 N(θ) ~ N(p<sub>z</sub>) ~ N(k<sub>z</sub>). 因此, 由 N(θ) 即可探知电子在 z 方向的动量分布. 对于各向同性的多晶烧结材料, 仅研究一个方向即足. 有关正电子湮没的实验原理和方法详见文献[5].

### 三、结果和讨论

X 射线衍射分析表明, 实验所测的样品均为良好的正交 1 2 3 单相。在样品制备过程中, 我们用  $\text{SrCO}_3$  替代了部分  $\text{BaCO}_3$ , 良好的单相性说明 Sr 的确替代 Ba 原子的位置。表 1 列出了  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  的晶格参数、氧含量和  $T_c$ 。随着替代元素量  $x$  的增加, 晶体结构的正交性逐渐减弱,  $T_c$  也系统地下降, 而氧含量几乎没有改变。从表面上看, 似乎表明了  $T_c$  的下降是由于体系正交性减弱引起的, 而正交性的减弱是 Cu-O 链上氧的重排所致<sup>[6]</sup>, 因而  $T_c$  的下降似乎来源于 Cu-O 链原子结构的变化。

表 1  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  体系的晶格参数、氧含量和超导临界温度

$x$	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$y$	$T_c(\text{K})$
0.10	3.826	3.887	11.673	6.89	89.0
0.25	3.830	3.885	11.670	6.89	87.0
0.50	3.835	3.879	11.672	6.88	85.0
0.75	3.835	3.872	11.680	6.92	82.0
1.00	3.840	3.871	11.686	6.91	79.0

正电子湮没实验表明, 和所有的离子化合物一样,  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  超导氧化物体系的一维角关联谱是由两个高斯曲线组成, 所有的实验曲线均可按下式很好地拟合:

$$N(\theta)/N(0) = I_1(0)\exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma_1^2}\right) + I_2(0)\exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma_2^2}\right),$$

式中,  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  分别为两个高斯函数的特征值;  $I_1(0)$  和  $I_2(0)$  分别为两个高斯函数在零关联角处的相对强度。结果表明,  $I_1(0)$  均在 12% 左右, 基本上与组分  $x$  无关;  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  的拟合结果示于图 1。由图可见, 该系统有明显的规律性, 即随着  $x$  的增加, 窄成分  $\sigma_2$  基本不变, 而宽成分  $\sigma_1$  单调增加。Mikhalekov 等<sup>[7]</sup>和作者<sup>[8]</sup>已从不同的角度证明, 角关联曲线中宽成分  $\sigma_1$  是正电子在 Cu(2) 区域, 即 Cu-O 面采样湮没的反映, 而窄成分  $\sigma_2$  却是正电子在 Cu-O 链上采样湮没的结果。理论分析指出<sup>[9]</sup>, 正电子与角动量为  $l$  的核

心电子湮没时,  $\sigma_l = \frac{\hbar}{mc} \sqrt{\frac{3}{2} + l \cdot \frac{1}{a}}$ , 其中  $a$  为正电子采样区的平均离子半径。可见  $\sigma$  的变化是湮没电子角动量和采样区平均离子半径变化的综合反映。由于 Sr 替代 Ba, 引起 Cu-O 链结构的变化, 当使  $\sigma_2$  发生变化, 但相应于结构的变化, 链区湮没电子的角动量也可能改变, 从而使得整个链区电子结构并不发生改变。也就是说, 链区结构的微小变化, 并不影响其电子结构。

由表 1 可知, 随着  $x$  的增加,  $c$  轴逐渐变长, 使得 Cu-O 面和 Cu-O 链间的距离增加<sup>[10]</sup>, 位于两者之间的 Ba-O(4) 键的键长亦将增加, 也即随  $x$  的增加, Ba 位元素的原子向 Cu-O 面靠近, 而 O(4) 却向 Cu-O 链处移动, 如图 3 所示。Ca, Sr 和 Ba 的电负性分别为 1.00, 0.95 和 0.89, 较 Ba 而言, Sr 不易失去电子, 因而影响了 Ba 位元素的阳离子和 Cu-O 面之间的电荷输运, 从而扰动了 Cu-O 面的电子结构。Cu-O 面电子结构的变化反映在该体系一维角关联谱中宽成分  $\sigma_2$  的变化上。 $\sigma_2$  的变化, 可能是由于替代改变

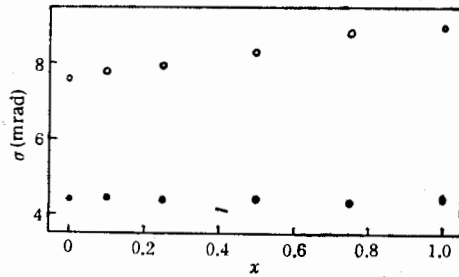


图1  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$  的正电子湮没—  
维角关联谱参数  $\circ\sigma_1$ ,  $\bullet\sigma_2$

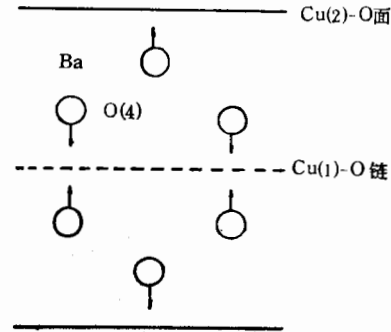


图2 替代引起 Ba 位元素原子位  
移示意图

了 Ba 位元素阳离子与 Cu-O 面电荷输运, 导致 Cu-O 面上湮没电子角动量变化的结果。

Xiao 等人的研究工作表明<sup>[2]</sup>,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$  体系中, 四方相样品仍然是超导的。Chittipeddi 等发现<sup>[11]</sup>,  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  也是一个四方相超导体, 其零电阻温度仍在液氮以上。另一方面, Goncalves 等<sup>[2]</sup>发现,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  虽具有良好的正交 1:2:3 单相, 却是一个半导体, 不具备超导电性。特别是 Balestrino 等<sup>[12]</sup>获得了四方相的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超导单晶, 它的超导转变温度高达 92K。所有这些结果业已表明正交性相结构并非高温超导电性的决定因素。因而不能把  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$  体系  $T_c$  下降归因于正交性的减弱。Ba 位元素的替代, 改变了 Ba 位元素原子与 Cu-O 面之间的电荷输运, 扰动了 Cu-O 面的电子结构, 从而引起了  $T_c$  的下降。

作者在研究  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sr}_x\text{O}_7$  体系的电子结构时, 发现 Sn 原子的替代, 引起了 Cu-O 链电子结构的变化, 反映在  $\sigma_1$  有较大的变化<sup>[8]</sup>。这说明 Cu-O 链电子结构的变化, 对  $T_c$  影响甚微。因此作者认为, 单纯考虑元素替代位置或晶体结构的变化, 是不足以了解高温超导电性的变化规律的。Cu-O 面的电子结构是决定高温超导电性的关键因素。深入研究 Cu-O 面的电子结构及其与高温超导电性的关联, 对高温超导电性微观起源的探索是十分有益的。

### 参 考 文 献

- [1] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, G. W. Crabtree, A. Vmezawa, L. J. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. V. Segre, K. Zhang and M. Kleefish, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5731.
- [2] G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavin, F. H. Streitz, A. Bakshai and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1446.
- [3] P. Zolliker, D. E. Cox, J. M. Tranquada and G. Shirane, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6575.
- [4] A. Simopoulos and D. Niarchos, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 9831.
- [5] W. Brandt and A. Dupasquier, *Positron Solid State Physics*, North-Holland, 1983.
- [6] 张酣, 周先意, 赵勇, 张其瑞, *低温物理学报*, **13**(1991), 21.
- [7] V. S. Mikhailenkov, A. E. Morozovsky, V. V. Nemoshkalenko, V. M. Pan, S. K. Topygo, E. A. Tsapko and A. V. Chernyashvskii, "Effect of Oxygen Contents on Positron Spectra in  $\text{YBaCuO}$ ", Preprint.
- [8] 周先意, 张酣, 袁松柳, 朱馨生, *低温物理学报*, **13**(1991), 308.
- [9] R. A. Ferrel, *Rev. Modern Phys.*, **28**(1956), 308.

- [10] L. H. Greene and B. G. Bagley, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, edited by D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, 1990, pp. 509—569.
- [11] S. Chittipeddi, Y. Song, D. L. Cox, J. R. Gaines, J. P. Golben and A. J. Epstein, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7454.
- [12] A. P. Goncalves, I. C. Santons, E. B. Lopes, R. T. Hanriques, M. Almeida and M. O. Figueiredo, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7476.
- [13] G. Belestrino, S. Barbanera, A. Paoletti and M. V. Antisari, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6609.

## 1D-ACAR Spectra of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$

ZHOU XIANYI

(International Center for Materials Physics Academia Sinica, Shenyang 110015  
and Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZHANG HAN

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

YUAN SONGLIU. WANG SHUNXI

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

ZHU JINGSHENG

(Department of Modern Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ZHANG QIRUI

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

### ABSTRACT

The measurements of one-dimensional angular correlation of positron annihilation radiation (1D-ACAR) spectra, superconducting critical temperature, lattice parameters and oxygen contents have been made on  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$  high temperature superconductor system. It was found that the substitution of Sr for Ba weakens the orthorhombic symmetry, suppresses  $T_c$ , hardly changes oxygen content and does not disturb the electronic structure of Cu-O chains. Based on the above results, the authors propose that the localized electronic structure of Cu-O plane is a dominating factor for high temperature superconductivity in 1:2:3 phase superconductors.