

# PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>(x=1, 0.3) 中 Pr 价态 随氧含量的变化 \*

叶红娟 李 标 李志锋

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

熊光成

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

王瑞兰 李宏成

(中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100080)

刘 鹏

(西安交通大学电子材料和器件研究室, 西安 710049)

(1997 年 11 月 21 日收到; 1997 年 12 月 29 日收到修改稿)

报道了陶瓷和 c 轴取向薄膜 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>(x=1, 0.3) 材料的红外反射光谱, 通过比较区分出该材料的沿着 c 轴振动和沿着 a-b 平面振动的声子模, PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> 和 RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>(x=1-0, R=Y 和稀土元素) 有类似的晶体结构, 分析和比较它们的声子谱, 其中尤其是 Pr 和 Y, Pr 和其它稀土元素的 B<sub>1g</sub> 模(x=1), E<sub>g</sub> 和 A<sub>2g</sub> 模(x=0.3) 的区别, 认为 Pr 在 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 材料中的化学价是大于正 3 价, 而 Pr 在 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub> 材料中的化学价为正 3 价, Pr 的价态与材料的氧含量有关.

PACC: 7400; 7490; 7830

## 1 引言

Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 材料的超导电性受压制的原因一直是人们关注和研究的问题, Pr 是唯一能像 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 一样形成 123 结构, 但又有正 3 价以上价态的元素(在自然界的化合物中 Pr 有正 4 价和正 3 价两种价态), 关于其超导电性受压制的原因有各种各样的理论解释, 像空穴填充理论<sup>[1]</sup>、磁对打破理论<sup>[2,3]</sup> 和杂化机理<sup>[4]</sup> 等, 不同的理论对 Pr 的价态有不同的解释, 有的认为 Pr 是正 3 价, 有的认为 Pr 是正 4 价, 也有理论算得 Pr 的平均价态值介于 3.1 与 3.4 之间<sup>[5]</sup>, 不同的理论都有不同的实验结果为依据, 有的实验结果表现为 Pr 是正 4 价, 例如输运<sup>[6]</sup>、热学测量<sup>[7]</sup> 以及近期的关于在 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 中的载流子密度低于 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 中的密度的一些实验<sup>[8]</sup>, 也有些实验结果指出 Pr 为正 3 价, 例如 X 射线吸收谱<sup>[9]</sup>、电子能量损耗谱<sup>[10]</sup> 和核磁共振等实验<sup>[11]</sup>, 也有的实验认为 Pr 的价

\* 上海市自然科学基金(批准号: 942A14008)资助的课题.

态位于正 3 价与正 4 价之间, 例如磁化率的测量实验<sup>[12]</sup>, 我们则是借助于这些材料的红外光谱的测量来讨论 Pr 的价态。

我们测量了  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x=1, 0.3$ ) 和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x=1-\delta, 0.3$ ) 的多晶陶瓷和  $c$  轴取向薄膜样品的红外反射光谱、 $c$  轴取向  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜样品的红外反射光谱、 $\text{Tm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  陶瓷样品的红外反射光谱。比较和分析这些材料的声子谱, 尤其是  $B_{1u}$  模 ( $x=1$ ),  $E_u$  和  $A_{2u}$  模 ( $x=0, 0.3$ ) 认为 Pr 在正交相的  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  中的价态大于正 3 价, 而在缺氧的四方相  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  材料中的价态为正 3 价, Pr 的价态与材料的结构有关, 与氧含量有关。

## 2 实验结果和讨论

所有红外光谱的测量是在 NICOLET-200SXV FT-IR 光谱仪上完成, 用镀金的玻璃片作为反射率为 100% 的参考, 低温测量时的样品是被固定在用液氮致冷的杜瓦瓶的冷指上, 测量的反射角为  $12^\circ$ , 测量远红外光谱时用液氮致冷的 Bolometer 探测器, 室温测量是用 TGS 探测器。

图 1 是  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  和  $\text{Tm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  四种陶瓷样品的低温远红外反射光谱。图 2 是  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  陶瓷和衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜的室温的红外反射光谱。图 3 是衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜和  $\text{Y-ZrO}_2$  衬底的室温的红外反射光谱。图 4 是衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜的室温的红外反射光谱。各个样品的声子模的位置全列在表 1 和表 2 中。

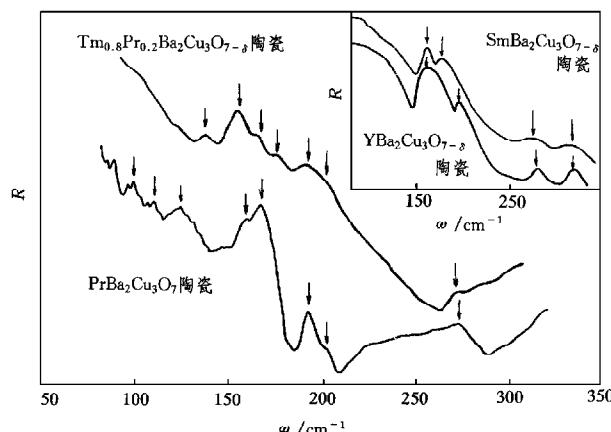


图 1 多晶陶瓷  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Tm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  和  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  材料的低温 ( $T=4.2 \text{ K}$ ) 远红外反射光谱

对于多晶陶瓷样品而言, 在它们的红外反射光谱中应能观察到沿着  $a$ ,  $b$ ,  $c$  三个轴振动的声子模, 因为陶瓷样品的晶轴取向是无序的,  $\mathbf{E}$  矢量在各个晶轴都有分量。对于  $c$  轴

取向薄膜样品而言,由于入射角度小辐射基本上接近垂直入射,  $\mathbf{E}$  矢量是在  $a$ - $b$  平面, 在其红外光谱中沿着  $c$  轴振动的声子模是观察不到的, 只能观察到沿着  $a$ - $b$  平面振动的声子模, 所以比较陶瓷和薄膜样品的声子谱, 从陶瓷样品的众多的声子谱中剔除薄膜样品的声子模, 剩下的便是沿着  $c$  轴振动的声子模。

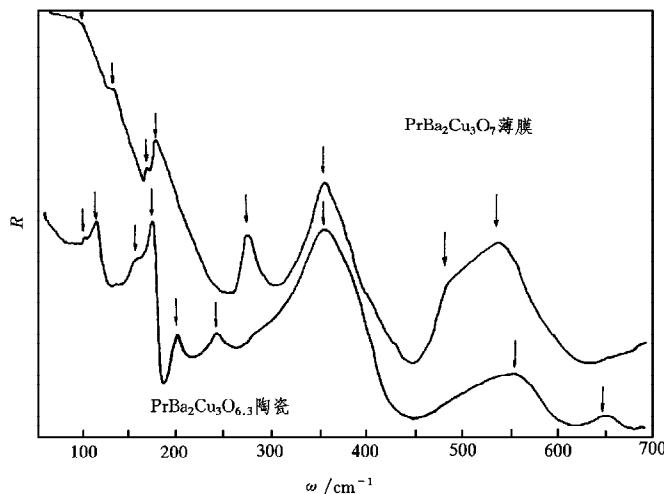


图 2 多晶陶瓷  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  材料和衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  薄膜材料的室温的红外反射光谱

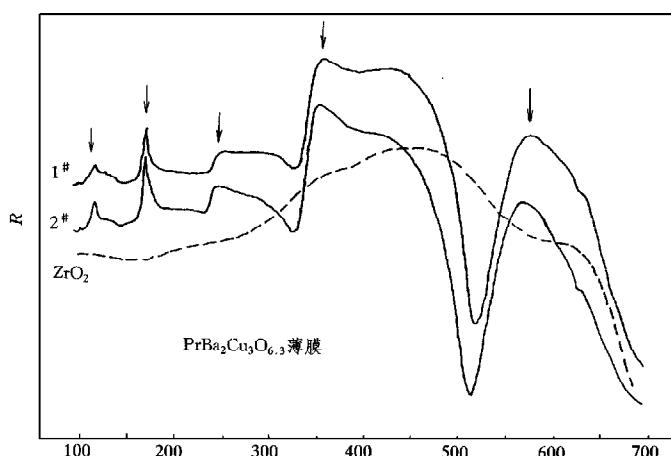


图 3 衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜和  $\text{Y-ZrO}_2$  衬底的室温的红外反射光谱 膜厚度:1#为200 nm, 2#为300 nm

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  都有正交相的 123 结构, 按晶格动力学考虑, 它们都有 21 个声子模:  $7\text{B}_{1u} + 7\text{B}_{2u} + 7\text{B}_{3u}$ , 其中  $\text{B}_{1u}$  是沿着  $c$  轴振动的声子模,  $\text{B}_{2u}$  和  $\text{B}_{3u}$  是沿着  $a$ - $b$

平面振动的声子模. 在  $c$  轴取向  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  超导薄膜的红外光谱中观察不到声子模, 这是因为在超导材料中的 Cu-O 面上运动的载流子对在  $a-b$  平面振动的声子模有屏蔽效应, 所以在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  陶瓷超导样品的红外反射光谱中所观察到的声子模全是沿着  $c$  轴振

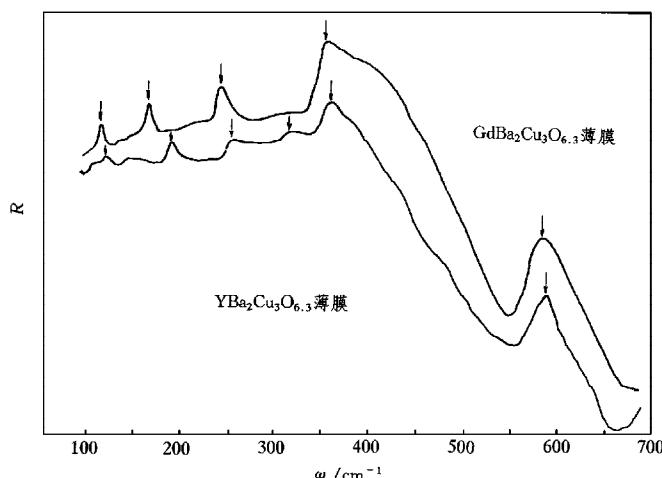


图 4 衬底为  $\text{Y-ZrO}_2$  的  $c$  轴取向  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜的室温的红外反射光谱

动的  $\text{B}_{1u}$  模<sup>[13]</sup>, 在谱中位于  $194 \text{ cm}^{-1}$  的声子模是 Y 沿着  $c$  轴振动的  $\text{B}_{1u}$  模, 用 Sm, Gd, Eu 等稀土元素全部替代 Y 时, 其它模的频率基本上都差不多, 而位于  $194 \text{ cm}^{-1}$  的峰移到了  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ , 所以这些稀土元素的  $\text{B}_{1u}$  模是在  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>.

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  材料不是超导体, 它没有载流子对声子模的屏蔽效应, 在陶瓷样品中能观察到沿着  $a$ ,  $b$ ,  $c$  三个轴振动的  $\text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$  声子模, 在薄膜样品中观察到的是沿着  $a-b$  平面振动的  $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$  声子模, 比较  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  的陶瓷和薄膜样品的声子谱, 得到它们沿着  $c$  轴振动的  $\text{B}_{1u}$  模分别位于  $110, 158, 194, 202, 395, 580 \text{ cm}^{-1}$ .

在  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  材料中的六个模中哪一个是 Pr 的  $\text{B}_{1u}$  模? 我们认为(1)位于  $395$  和  $580 \text{ cm}^{-1}$  的两个模不可能是 Pr 的  $\text{B}_{1u}$  模, 因为它们的数值太大, 它们应该是 Cu—O 键的弯曲和伸缩振动模, 位于  $110$  和  $158 \text{ cm}^{-1}$  这两个模对于 Pr 的  $\text{B}_{1u}$  模来说是太小了, 且  $158 \text{ cm}^{-1}$  模与  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  中的  $159 \text{ cm}^{-1}$  模相对应.(2) 在  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  样品的红外反射光谱中随着  $x$  值增大( $x=0-0.5$ )位于  $194 \text{ cm}^{-1}$  的反射峰的强度随  $x$  的增大而减弱, 在  $x=0.5$  时此峰观察不到, 当  $x$  继续增大( $x=0.5-1.0$ )此峰强度随着  $x$  增大而增强<sup>[15]</sup>, 这些实验结果清楚地表明  $194 \text{ cm}^{-1}$  模是与 Pr 有关, 而在  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  样品的红外反射光谱中位于  $202 \text{ cm}^{-1}$  的模一直是弱模与掺杂量无关.(3)更重要的也是最有说服力的是在  $\text{Tm}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  陶瓷材料的远红外反射光谱中观察到四个声子模( $155, 165, 175, 190 \text{ cm}^{-1}$ )和位于  $200 \text{ cm}^{-1}$  处的凸起, 前面已经提到过稀土元素的  $\text{B}_{1u}$  模位于  $\sim 175 \text{ cm}^{-1}$ , 再与  $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  材料<sup>[15]</sup>的红外声子谱( $157, 165, 193, 202 \text{ cm}^{-1}$ )相比较不难判断  $175 \text{ cm}^{-1}$  是 Tm 的  $\text{B}_{1u}$  模,  $190 \text{ cm}^{-1}$  是 Pr 的  $\text{B}_{1u}$  模. 在  $\text{Pr}_x\text{R}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  材料

的红外光谱中由于用Pr替代稀土元素R时使得材料的超导电性减弱,这导致R的B<sub>1u</sub>模减弱和在a-b平面上振动的声子模( $\sim 165\text{ cm}^{-1}$ )会在红外光谱中显露出来,由于三个模(155, 165, 175 cm<sup>-1</sup>)靠得比较紧往往模与模叠加形成包络而区分不清,所以Pr的量不能多,但Pr的量太小时位于190 cm<sup>-1</sup>的峰又不明显,所以只有在替代量是恰到好处时4个模才能比较清楚地被观察到,Pr(x=0.2)替代稀土元素Tm是成功的一例.基于上述的三方面的原因我们认为在PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>的红外声子谱中194 cm<sup>-1</sup>是Pr沿着c轴振动的B<sub>1u</sub>模.

Pr的质量重于Y和La系稀土元素Sm, Gd, Er, Tm等差不多,而Pr全部替代Y后材料的Pr的B<sub>1u</sub>模却不像上述稀土元素全部替代Y的材料那样移向低波数,这物理现象的解释只是库仑作用的增强抵消了由于质量的增大而引起的频率下降( $f \propto k/\sqrt{m}$ ),即Pr在PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>中的价态应大于Y在YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>中的价态,即Pr在体系中的化学价应大于正3价.

表1 RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(R=Y, Pr, Sm)和R<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>(R=Y, Tm)的红外光谱中反射峰的位置

YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	陶瓷	B <sub>1u</sub> : 159, 194, 277, 315 cm <sup>-1</sup>
SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	陶瓷	B <sub>1u</sub> : 157, 174, 277, 312 cm <sup>-1</sup>
PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	陶瓷	B <sub>1u</sub> : 110, 158, 194, 202, 395, 580 cm <sup>-1</sup>
		B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub> : 100, 125, 167, 273, 350, 480, 530 cm <sup>-1</sup>
PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	薄膜	B <sub>2u</sub> +B <sub>3u</sub> : 110, 130, 168, 177, 273, 352, 480, 535 cm <sup>-1</sup>
Tm <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	陶瓷	155, 165, 175, 190, 200 cm <sup>-1</sup> 处凸起
Y <sub>0.8</sub> Pr <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	陶瓷 <sup>[15]</sup>	157, 163, 193, 202, 285, 320, 570 cm <sup>-1</sup>

表2 RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub>(R=Y, Pr, Gd)材料的红外光谱中声子模的位置

振动模式	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>	PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>	PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.3</sub>
	陶瓷 <sup>[16]</sup>	薄膜	陶瓷	薄膜	薄膜
Ba A <sub>2u</sub>	107		100		
Ba E <sub>u</sub>	119	119	112	110	115
Cu—O A <sub>2u</sub>	168		158		
Y或Pr, Gd E <sub>u</sub>	191	189	170	168	164
Y或Pr A <sub>2u</sub>	217		198		
Cu—O E <sub>u</sub>	251	253	240	240	243
Cu—O E <sub>u</sub>		315			
Cu—O E <sub>u</sub>	363	363	350	350	355
Cu—O E <sub>u</sub>	589	585	555	570	581
Cu—O A <sub>2u</sub>	635		645		

对于缺氧的四方相PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub>和YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub>样品,它的沿着a轴和b轴的声子模简并,总共只有11个红外活动声子模:6E<sub>u</sub>+5A<sub>2u</sub>,其中E<sub>u</sub>是沿着a-b平面振动的声子

模,  $A_{2u}$  是沿着  $c$  轴振动的声子模, 它们也不存在载流子屏蔽效应. 在多晶陶瓷  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  样品的室温红外吸收光谱中观察到 9 个声子模 ( $A_{2u} + E_u$ ), 在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜样品中观察到全部 6 个  $E_u$  声子模, 其中 5 个模在多晶陶瓷样品中是观察到的, 而位于  $315 \text{ cm}^{-1}$  的弱模在陶瓷样品中没观察到, 我们对此模在薄膜样品中出现并不感到意外, 因为我们曾在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.0}$  陶瓷样品的低温红外吸收光谱中观察到这个位于  $320 \text{ cm}^{-1}$  的弱模, 并用光诱导光谱得到证实<sup>[16]</sup>, 我们判定 Ba 的  $A_{2u}$  和  $E_u$  模分别是 107 和  $119 \text{ cm}^{-1}$ , Y 的  $E_u$  和  $A_{2u}$  模分别 191 和  $217 \text{ cm}^{-1}$ , 其余是 Cu—O 键的振动模, 我们在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜样品的红外反射光谱中也观察到 Ba 和 Y 的  $E_u$  模是 119 和  $189 \text{ cm}^{-1}$ , 在多晶陶瓷  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  样品的室温红外反射光谱中观察到 9 个声子模 ( $A_{2u} + E_u$ ), 在  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  薄膜样品的红外反射光谱中观察到 7 个反射峰分别位于 110, 168, 240, 350, 430, 570 和  $635 \text{ cm}^{-1}$ , 其中  $635 \text{ cm}^{-1}$  是弱模, 而在理论上最多只能观察到 6 个  $E_u$  模, 为此, 我们测量了衬底和不同膜厚的样品的反射谱, 发现  $635$  和  $430 \text{ cm}^{-1}$  这两个模是由衬底的再次反射引起的, 真正的  $E_u$  模是 5 个, 具体分析如下: 在图中  $\text{Y-ZrO}_2$  衬底的反射率随波长的变化缓慢, 在  $460 \text{ cm}^{-1}$  处达到峰值, 但缓慢变化到  $630 \text{ cm}^{-1}$  处急剧下降, 不同膜厚样品光谱的区别是: 膜薄的 1 号样品 ( $200 \text{ nm}$ ) 位于  $430 \text{ cm}^{-1}$  处的峰比膜厚的 2 号样品 ( $300 \text{ nm}$ ) 的明显, 前者呈峰型, 后者呈肩型.  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  都不是超导体, 它们有一定的穿透深度, 入射辐射可以穿透薄膜到达衬底, 所以我们测到的样品的反射是由两部分反射叠加而成: 一部分来自薄膜表面的反射, 另一部分来自衬底的再次反射, 那些明显起落的反射峰不可能是衬底的再次反射引起, 衬底的反射只对峰的坡度有影响, 对薄的样品的影响比对厚的样品大, 所以上述的不同厚度的薄膜样品反射曲线形状上的区别是由于衬底的再次反射引起的, 即那个位于  $430 \text{ cm}^{-1}$  处的凸起是由于衬底的再次反射引起的, 那个位于  $635 \text{ cm}^{-1}$  的弱模也是由于衬底的反射率在此位置急剧下降引入的, 它们都不是薄膜的真实信息.

缺氧四方相样品  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  ( $R = \text{Pr}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) 的  $E_u$  和  $A_{2u}$  模分别列在表 2 中. 从表 2 得到 Y 和 Pr 的  $A_{2u}$  模分别位于 217 和  $198 \text{ cm}^{-1}$ , Pr 的  $A_{2u}$  模比 Y 的小  $19 \text{ cm}^{-1}$ . Y, Pr, Gd 的  $E_u$  模分别位于  $189, 168, 164 \text{ cm}^{-1}$ , 在文献 [17] 中报道了用 Sm, Gd, Er 替代  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  中的 Y 后的陶瓷材料的红外声子谱, 把我们的薄膜样品的红外光谱与他们相比较, 得到 Sm, Er 的  $E_u$  模为  $166, 160 \text{ cm}^{-1}$ , Pr, Sm, Gd, Er 的原子量分别是 140.9, 150.4, 157.2, 167.2, 它们与 Y 的  $E_u$  模的差分别是 21, 25, 27, 31. Pr 和 Sm, Gd, Er 同属 La 系稀土元素, Sm, Gd, Er 都是正 3 价元素, Pr 虽然有正 3 价和正 4 价两种价态, 但其替代 Y 后模频率的移动和其它三个元素的移动规律一致 ( $f \propto k / \sqrt{m}$ , 质量增大频率下降), 所以在缺氧的四方相  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  材料的红外光谱中 Pr 表现的价态与 Y 和稀土元素一样是正 3 价.

### 3 结 论

我们借助于  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x = 1$  和  $0.3$ , R 为 Y, Pr 和稀土元素) 材料的红外光谱根

据模的振动频率与质量的平方根成反比( $f \propto k/\sqrt{m}$ )、根据不同R元素的B<sub>1g</sub>模或者E<sub>g</sub>和A<sub>2g</sub>模频率的变化来讨论Pr的价态,认为Pr在正交相PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>材料中的化学价是大于正3价,而Pr在四方相PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.3</sub>材料中的化学价为正3价,Pr的价态与材料的结构(是四方相还是正交相)有关,与材料的氧含量有关,这是一个非常有趣的结果,值得进一步探讨。

- [1] A. Matsuda, K. Kinshita, T. Tshii, H. Shibatu, T. Watanabe and T. Yamada, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2910.
- [2] J. L. Peng, P. Klivins, R. N. Shelten, H. B. Radousky, P. A. Hahan and L. Bernardez, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4517.
- [3] M. B. M. Maple, B. W. Lee, J. J. Neumeier, G. Neiva, L. M. Paulius and C. L. Seamas., *J. Alloys Compounds*, **L81**(1992), 135.
- [4] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple and I. K. Schuller., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1991), 251.
- [5] C. K. Lowe-ma and T. A. Vanderah, *Physica*, **C201**(1992), 233.
- [6] A. Matsuda, Kyoichi Kinoshita *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 2910.
- [7] G. Nieva, S. Ghamaty *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6999.
- [8] P. Xiong, G. Xiao and X. D. Wu, *Phys. Rev.*, **B49**(1993), 5516.
- [9] U. Neukirch, C. T. Simmons, P. Sladeczek, C. Laubshat, O. Strelbel *et al.*, *Europhys. Lett.*, **5**(1988), 567.
- [10] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 4823.
- [11] H. Lutgerneier, *J. Magn. Mat.*, **90-91**(1990), 633.
- [12] Y. Daichaouch, M. S. Torikachvili, E. A. Eariy *et al.*, *Solid State Commun.*, **65**(1988), 1001.
- [13] Ye Hong-juan, Huang Ye-xiao, Fu Rou-li *et al.*, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **2**(1993), 754.
- [14] Ye Hong-juan, Yu Zhi-yi, Lu Wei *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **38**(1989), 761(in Chinese).
- [15] H. J. Ye, C. M. Hu, Y. X. Huang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 6630.
- [16] H. J. Ye, R. P. McCall, W. E. Farneth, E. M. McCarronIII, A. J. Epstein *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 10574.
- [17] M. K. Crawford, W. E. Farneth, E. M. McCarronIII *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 11382; M. K. Crawford, G. Burns, F. Holtzberg, *Solid State Commun.*, **70**(1989), 557.

# UARIATION OF Pr VALENCE VALUE VERSUS OXYGEN CONTENT IN $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ( $x=1, 0.3$ ) \*

YE HONG-JUAN LI BIAO LI ZHI-FENG

(State Key Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai 200083)

XIONG GUANG-CHENG

(Department of Physics, State Key Laboratory for Artificial and Mesoscopic Physics, Peking University, 100871)

WANG RUI-LAN LI HONG-CHENG

(State Key Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

LIU PENG

(Electronic Material Laboratory, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(Received 21 November 1997; revised manuscript received 29 December 1997)

## ABSTRACT

The infrared spectra of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $x=1, 0.3$ ) ceramics and films with *c*-axis orientation are reported in this paper, and the phonon modes in *c*-axis and *ab*-plane are distinguished by treating the different vibrational behaviour for film and ceramic samples. Due to the fact that  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  possesses the similar crystal structure as  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $\text{R}=\text{Y}$  and other rare earth elements), by comparing the phonon spectra, especially the  $B_{1u}$  ( $x=1$ ),  $E_u$  and  $A_{2u}$  ( $x=0.3$ ) modes of Pr, Y and other rare earth elements, it is found that the valence value of Pr depends on the oxygen content, i.e., the Pr valence is  $3^+$  in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$  while it is larger than  $3^+$  in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

PACC: 7400; 7490; 7830

---

\* Project supported by the Shanghai Natural Science Foundation of China under the Grant No. 942A14008.