

PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 的制备和电子结构*

王顺喜 何振辉 张其瑞 赵慧卿¹⁾ 钱逸泰¹⁾ 陈祖耀¹⁾ 季明荣²⁾

(中国科学技术大学, 物理系)

1988年10月11日收到

采用固相反应法制备了正交单相 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 样品。运用标准直流四引线法测量了该样品的电阻,发现它随温度的变化呈半导体行为。通过 XPS 测量表明,样品中明显含有 Pr⁴⁺。最后从能带结构讨论了 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 不超导的原因。

一、引 言

在发现 Y-Ba-Cu-O 体系具有 90K 以上的高温超导电性后,人们通过元素替代的办法,很快合成了零电阻温度为 90—100K 的超导氧化物群体 Ln-Ba-Cu-O^[1]。其中 Ln 为除具有四价的 Ce, Pr 和 Tb 以外的所有三价稀土元素。Hazen 等人则进一步确定对高温超导电性起作用的是 LnBa₂Cu₃O_{7-δ} 正交相^[2],其特性与氧含量十分敏感。例如,随着氧含量的减少,当 δ = 0.5 时会发生正交-四方结构相变,超导电性也随之消失。Soderholm^[3] 等人研究了 Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} 体系的超导电性,发现其 T_c 随 x 的增加而下降,当 δ = 0.5 时,超导电性消失而成为半导体,同时也发生了正交-四方的结构相变。他们认为这是由于在氧含量一定的情况下,为了保证电荷平衡,Pr⁴⁺ 的掺入使得部分 Cu³⁺ 转变为 Cu²⁺ 所致。Bin Okai^[4] 合成了正交单相的 PrBa₂Cu₃O_{7-δ}, 发现它为半导体。

为了探求当 Ln = Ce, Pr 和 Tb 时正交单相的 LnBa₂Cu₃O_{7-δ} 不具有高温超导的原因,作者在成功地合成了正交单相 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 样品的基础上,通过 XPS 测量研究了其中 Pr 离子的氧化价态。试图从能带结构解释它不超导的原因。

二、实 验

采用固相反应法制备 PrBa₂Cu₃O_{7-δ} 样品。以分析纯的 BaCO₃, Pr₆O₁₁ 和 CuO 为原料,按配比 Pr: Ba: Cu = 1:2:3 称取并经充分研磨,混合均匀后,在 950℃ 固相反应 24h,再经研磨并压成条状,然后在氧气流中 950℃ 烧结 24h,缓慢冷却到 400℃,保温 10h,最后随炉冷却至室温。

将 Pr₆O₁₁ 在 800℃ 下与空气中的氧气反应 8h,然后自然冷却,就形成了 PrO₂ 样

* 国家自然科学基金资助的课题。

1) 应用化学系。

2) 结构成分分析中心。

品。

采用日本理学 D/MAX- ν A 型 X 射线衍射仪 (铜靶 $K_{\alpha 2}$) 对 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品进行相分析. 工作电压 40kV, 管流 100mA, 在 Apple (II) plus 微机上用自编程序对 X 射线粉末衍射图进行指标化和晶格常数计算.

样品的电阻采用标准的直流四引线法测量. 所用电流 $300\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其电阻值由 181 数字电压表读数, 液氮以上温区由铜-康铜热电偶测温, 液氮以下温区则用玻璃掺碳电阻温度计进行测温.

用 XPS 对 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中的 Pr 进行价态分析. 将样品表面刮净, 固定在样品架上, 放入能谱仪的 ESCALAB MKII 超高真空系统中. 真空度为 $1 \times 10^{-9}\text{mbar}$. 所用靶为 $\text{MgK}_{\alpha} = 1253.6\text{eV}$, 靶流 20mA, 工作电压 10kV, 能量分析器通过能为 20eV.

三、实验结果与讨论

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 样品在室温下的 X 射线衍射图如图 1 所示. 这为标准的 123 正交单相结构. 经过指标化后晶格常数分别为 $a = 3.861\text{\AA}$, $b = 3.903\text{\AA}$ 和 $c = 11.736\text{\AA}$.

作电阻-温度关系测量的结果如图 2 所示. 可见在 $T \geq 100\text{K}$ 时, 电阻无明显变化.

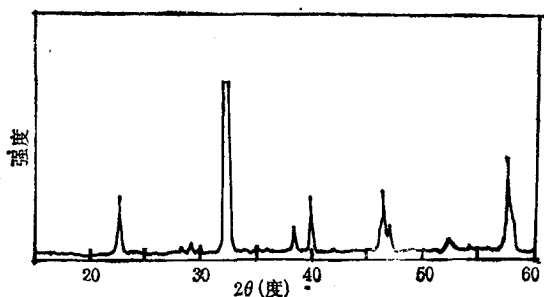


图 1

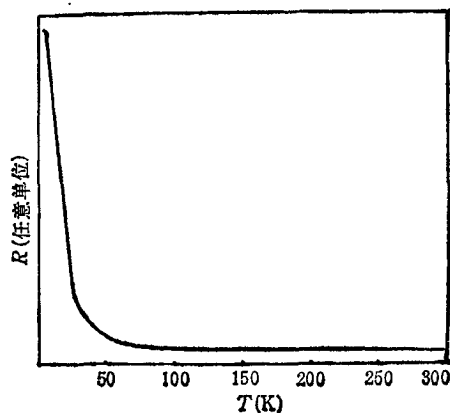


图 2

但在 100K 以下直至 4.2K 为止, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 呈现典型的半导体行为. 这与 Bin Okai 等人^[4]所得到的结果相符.

由于 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的 $\text{Pr}3d_5$ 与 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱图相互重叠, 为了从 $\text{Pr}3d_5$ 和 $\text{Cu}2p$ 复合谱图中分离出 $\text{Pr}3d_5$ 的谱图, 采用从实测的 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 谱图减去 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 $\text{Cu}2p$ 谱图的办法. 所得结果如图 3(a) 所示. 可见谱峰的位置在 933eV 处.

为了便于分析 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Pr 的价态, 还对 PrO_2 作了 XPS 测量. 其 $\text{Pr}3d_5$ 谱图如图 3(b) 所示. 不难看出, 除在 933eV 处有一主峰外, 在 928eV 附近还存在一个伴峰. 图 3(c) 为 PrO_2 样品经过 Ar^+ 轰击 4min 后的 $\text{Pr}3d_5$ 谱图. 与图 3(b) 比较, 可见位于 928eV 的峰有明显地加强. 由于 Ar^+ 轰击有助于 Pr^{4+} 的还原, 而且一般高氧化价态离子的内能级特征峰的化学位移比低氧化价态同种元素离子的大. 由此断定

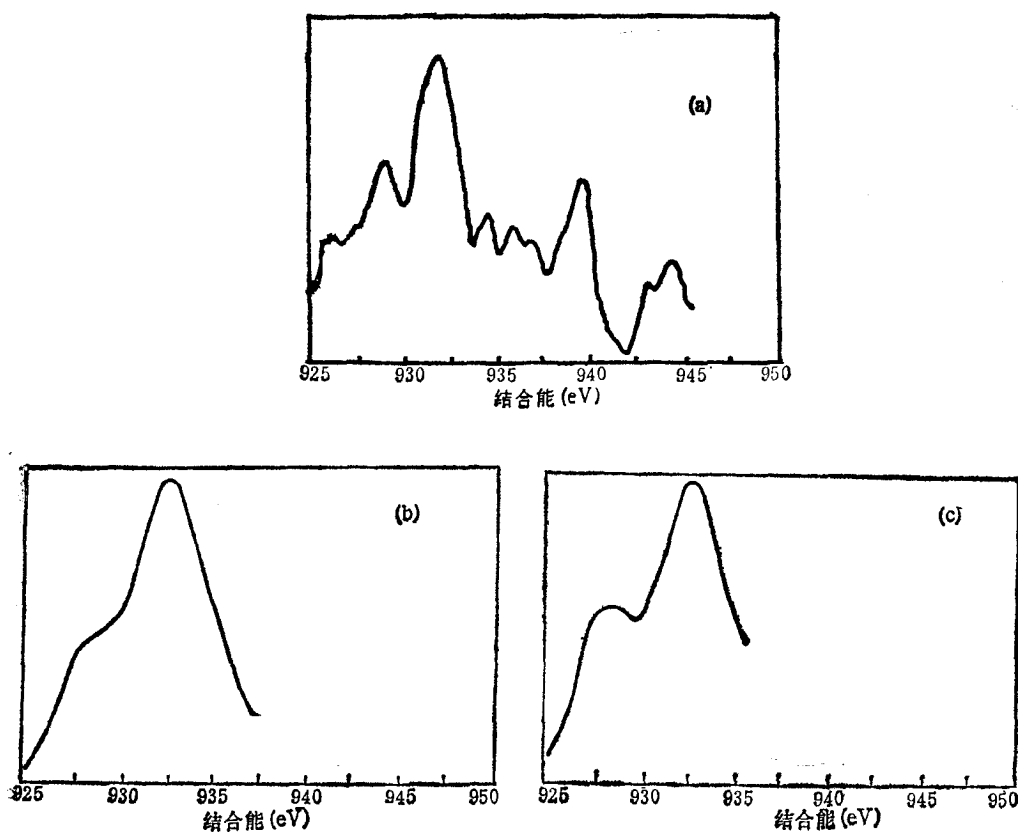


图 3

928eV 峰为 Pr^{3+} 的峰, 933eV 的峰为 Pr^{4+} 的峰。再与图 3(a) 比较可知, 在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中明显含有较多的氧化价态为四价的 Pr^{4+} 。这与 Bin Okai 等人^[4]从磁测量所得的结论相一致。另外, 还作了 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 $\text{Ba}3d_5$ 和 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱图, 发现它们与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[5] 中 $\text{Ba}3d_5$ 和 $\text{O}1s$ 相似, 所以我们认为 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Ba 和 O 的价态较之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 并没有明显变化。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Y 层完全缺氧, 同样地, Pr 取代 Y 后, 氧存在于 Pr 层需要很大的自由能, 故可以认为 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中 Pr 层仍然缺氧。 Pr^{4+} 的氧化价态比 Y^{3+} 高, 从而在 Pr^{4+} 周围有吸引更多的 O^{2-} 倾向, 但与其邻近的 Cu—O 层上氧位全被占据, 而含有氧空位的 Cu—O 链又相距较远, 并且由于: Pr^{4+} 的离子半径 $0.90 \text{ \AA}$ 与 Y^{3+} 离子半径 $0.893 \text{ \AA}$ 极为接近, 故仅由 Pr^{4+} 取代 Y^{3+} 晶胞尺寸不应发生较大变化。在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, a , b , c 之值与氧含量有密切关系。尤其对 c 轴而言, 氧含量越多, c 轴越短。表 1 给出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 在不同氧含量时点阵参数值。可见 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的点阵参数值与 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 非常接近。故在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中氧不大可能占据 Cu—O 链上的氧空位。所以可得到如下推论: (1) $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相比, 氧含量没什么大的变化, 并不因 Pr^{4+} 取代 Y^{3+} 而使氧含量增加, 这与 Bin Okai 等人^[4]氧含量的测量结果相一致; (2) $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的晶格结构与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相类似, 更为直接的证据可由中子衍射而得。

表 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系统在不同氧含量时的点阵参数值

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}^{[6]}$	3.822(1)	3.89(1)	11.677(2)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}^{[6]}$	3.827(2)	3.895(2)	11.722(7)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.72}^{[6]}$	3.835(4)	3.890(4)	11.716(11)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.60}^{[6]}$	3.831(2)	3.899(2)	11.736(6)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.51}^{[6]}$	3.845(3)	3.887(3)	11.768(8)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.30}^{[6]}$	3.851(5)	3.883(5)	11.789(6)
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3.861	3.903	11.736

根据上面的推论,可直接引用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的能带结构来解释 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的半导体行为。Massida 等人^[7]从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 正交结构计算出的能带结果为: Y^{3+} 的能带远在 E_F 之上,在 E_F 附近有四条能带穿过费密面,其中有一条与 Cu-O 链有关的 $\text{dp}\pi$ 能带穿过费密面且紧贴在费密面附近,其部分是空的。因为实验发现 Cu-O 链对高温超导电性起重要作用^[8]以及霍尔系数测量结果^[9]显示在正常状态下, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的载流子为空穴。因此,我们重点考虑 $\text{dp}\pi$ 能带而忽略另外三条穿过费密面的能带。由于 Pr^{4+} 比 Y^{3+} 多贡献一个电子,且 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相比,其氧含量又无明显变化。故 Pr^{4+} 取代 Y^{3+} 后可看作为施主离子,它使得 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 费密面较之 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 有所升高,从而 $\text{dp}\pi$ 能带中的空穴部分被电子填满,导致 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 失去超导电性而成为半导体。 $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 和 $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 不具备超导电性的原因可能与 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相类似。

本课题也得到国家教育委员会博士点基金的部分资助。

- [1] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1891.
- [2] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Reitman, S. Zahurack and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1676.
- [3] L. Soderholm, K. Zhang, D. G. Hinks, M. A. Beno, J. D. Torgensen, C. V. Segni and Ivan K Schuller, *Nature*, **328**(1987), 604.
- [4] Bin Okai, Koh Takahashi, Hiroshi Nozaki, Masanobu Saeki, Michikazu Kosuge and Masatsune Ohta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), 1648.
- [5] Ji Mingrong, He Zhenghui, Wu Jianxin, Zhanghan, Pan Guoqiang, Cheng Zuyao, Qian Yitai, Zhao Yong, Xian Jiansheng, Hu Liping and Zhang Qirui, *Solid State Commun.*, **63**(1987), 511.
- [6] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurack and D. Werder, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5719.
- [7] S. Massida, Jaejun Y U, A. J. Freeman and D. D. Koelling, *Phys. Lett.*, **122**(1987), 198.
- [8] Zhao Yong, Zhang Qirui, Kuan Weiyan, Xia Jiansheng, He Zhenghui, Sun Shifang, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 885.
- [9] Z. Z. Wang, J. Clayhold, N. P. Ong, J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. T. Mckinnen and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 7222.

THE PREPARATION AND ELECTRONIC STRUCTURE OF $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

WANG SHUN-XI HE ZHEN-HUI ZHANG QI-RUI
ZHAO HUI-QING* QIAN YI-TAI* CHEN ZU-YAO*
JI MING-RONG**

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

ABSTRACT

Single phase samples of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with orthorhombic structure were prepared by solid state reaction method. Resistance measurement was performed by a standard dc four-probe technique. It is found that the resistance exhibits semiconductor-like behavior. Results of XPS measurement indicate obviously the existence of Pr^{4+} in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Finally, the band structure was used to discuss the reason why $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ does not show superconductivity.

* Department of Applied Chemistry; ** Center of Structure and Elements Analysis.