

Y-Ba-Cu-Al-O 体系的 X 射线 光电子能谱研究*

张 酣 何振辉 赵 勇 孙式方

(中国科学技术大学应用化学系) (中国科学技术大学物理系)

钱 逸 泰 张 其 瑞

(中国科学技术大学应用化学系) (中国科学技术大学物理系)

1988年10月6日收到

对单相样品 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-y}$, 进行了X射线光电子能谱(XPS)、O 1s 缺位以及电阻-温度关系的测量。结果发现, Al 在 1-2-3 相中有可能部分地替代了 Cu 和 Y 的位置。由于 Al^{3+} 的存在, 使得 O 含量增加, O 的环境趋于一致, XPS 图谱上 O_{1s} 两个状态的区别很不明显。而明显地观察到了 Cu^{2+} 的存在。

一、引 言

自 Y-Ba-Cu-O 体系超导体的结构被确定为正交的 1-2-3 相^[1]以来, 普遍认为其中的 Cu-O 面和 Cu-O 链对超导电性起着至关重要的作用^[2]。为了深入了解该超导体的电子输运性质等, 许多作者已对 Y-Ba-Cu-O 体系进行了 XPS 测定^[3-6], 结果发现 Ba 有低价状态存在; Y 也存在两个状态, 可能是由于结构不规则造成的; 由于在 1-2-3 相结构中 O 的周围环境不一致, O 明显地存在着两个状态。虽然在结构中 Cu 明显地存在着两种配位状态, 但从 XPS 图上看不到明显的区别, Cu 究竟以何种状态存在, 一直是个令人困扰的问题。Y-Ba-Cu-O 体系的 XPS 研究工作已做了不少, 但掺杂体系的 XPS 研究至今很少进行。作者在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{7-y}$ 样品中明显地观察到了 Cu^{2+} 的存在。由于 Al^{3+} 的存在, O 缺位减少, O 周围环境趋于一致, XPS 图上 O_{1s} 的两个状态的区别变得很不明显。研究结果说明杂质的存在对 Y-Ba-Cu-O 的电子状态有很大的影响。

二、实 验 方 法

用固相反应法制备组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-y}$ ($x = 0.05, 0.1, \dots, 0.5$) 系列样品, 其方法与文献 [7] 报道的类同。样品烧成后经 X 射线衍射分析证明为品质良好的 1-2-3 单相。采用标准的四引线法测量其电阻-温度关系, 所用 181 型数字电压表的精度为

* 国家自然科学基金资助的课题。

10⁻⁸V. 用热重分析法测定 O 含量. XPS 分析与文献[6]报道的方法相同. 仪器为 ESCA LAB MK II, Mg 靶, $K_{\alpha} = 1253.6 \text{ eV}$.

三、结果与讨论

1. Al 在 Y-Ba-Cu-Al-O 体系中的位置

已知 Al^{3+} 的半径约为 $0.5 \text{ \AA}$, Cu^{2+} 的半径为 $0.6 \text{ \AA}$, 从几何结构上说, Al^{3+} 的半径与 Cu^{2+} 的半径接近, 而与 Ba^{2+} ($1.35 \text{ \AA}$), Y^{3+} ($0.93 \text{ \AA}$) 都相差较远, 它应该取代 Cu 的位置. 实验结果证实的确如此. 组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-y}$ ($x = 0.05, 0.1, \dots, 0.5$) 的样品具有良好的单相性, 这也与文献[8,9]中报道的结果类似. 然而在 XPS 图上却发现 Al_{2p} 存在四个峰, 如图 1 所示. 其结合能分别为 73.5, 77.0, 78.7, 82.5 eV. 显然 73.5 eV 处的峰代表了 Al^{3+} , 与 Al_2O_3 中 Al_{2p} 的峰基本一致, 稍有化学位移. 然后后三个峰与 Al_{2p} 相差太远, 化学位移不含有如此大, 可能是其它元素导致的, 核查结果发现 $\text{Cu}_{3p_{3/2}}$ 在 77.0 eV 处有一峰, 结合能更大的两个峰可能与 Cu_{2p} 出现高价态有关, 这点将在后面讨论. 所以从 XPS 图上尚无法确定 Al 取代了哪些元素.

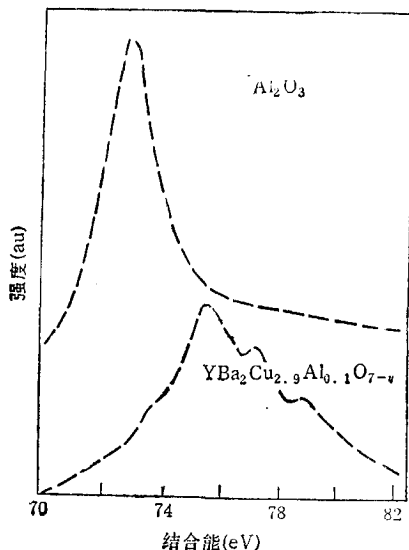


图 1 Al_{2p} 的 XPS 图

从结晶学角度进行比较, Al 取代 Y 的可能性要远大于取代 Ba. 文献[10]中曾报道用 Al 取代 Y 的实验结果, 虽然其证据并不充分, 但发现随着 Al 量的增加, 格子常数发生变化. 为了证实 Al 是否取代 Y, 我们制备了 $\text{Y}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) 系列样品, 制法完全同 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-y}$ 样品. 结果发现 $x < 0.1$ 时, 样品为较好的单相, 大于

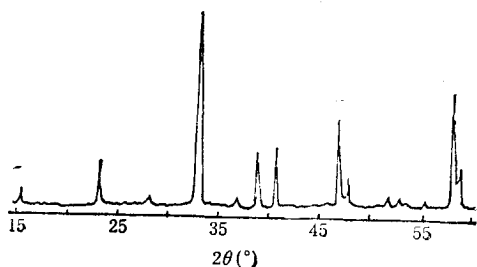


图 2 $\text{Y}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 的 X 射线衍射图

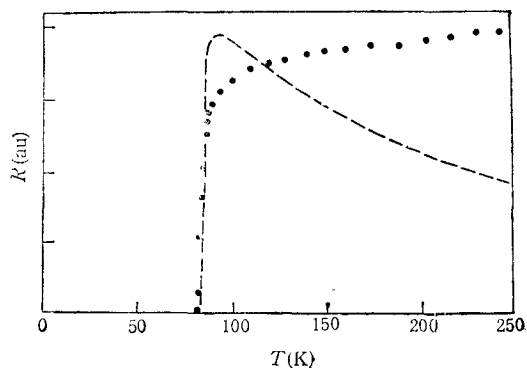


图 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{7-y}$ (.....) 和 $\text{Y}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (-----) 的 $R(T)$ 关系

0.1 时则为多相. 与 Al 取代 Cu 相比较, 取代的范围要小一些. 图 2 为 $Y_{0.9}Al_{0.1}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 的 X 射线衍射图, 显然是较好的单相. 如果 Al 仍取代 Cu, X 射线衍射图上理应出现 CuO 杂相, 但却没有发现 CuO 的存在. 比较 $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$ 与 $Y_{0.9}Al_{0.1}Cu_3O_{7-y}$ 的电阻-

温度关系, 发现 T_c 分别为 85K 和 86K. 近乎一致. 只是在正常态时后者呈显著的半导体行为 (见图 3). 从 XPS 结果和 $Y_{1-x}Al_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ 体系的结构和导电行为综合考虑, Al 有可能部分地取代了 Cu 和 Y. 有关 Al 取代位置的工作还在进行之中.

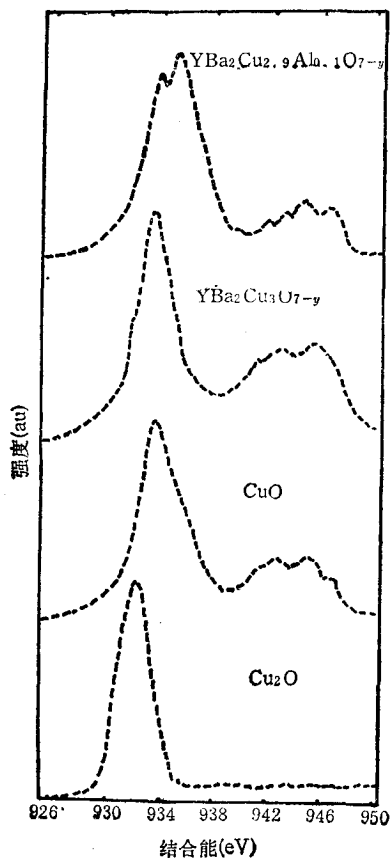


图 4 Cu_{2p} 的 XPS 图

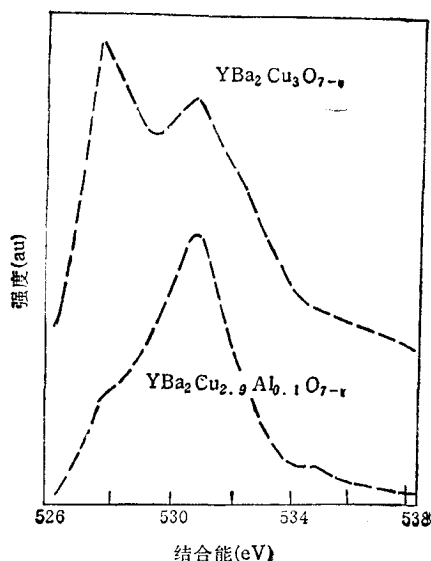


图 5 O_{1s} 的 XPS 图

2. Cu 的价态

由于 Cu 在 Y-Ba-Cu-O 体系中的重要性, Cu 的价态一直是引人注目的问题. Y-Ba-Cu-O 体系的 XPS 研究^[3-5]均未发现明显存在 Cu^{3+} . 我们也曾对此进行过研究^[6], 结果也未发现 Cu^{3+} 明显存在的证据. Steiner 等人^[11]仅发现在 $y < 0.2$ 时模糊地存在 Cu^{3+} . 图 4 为 $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$, $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, CuO, Cu_2O 中 Cu_{2p} 的 XPS 图, 显而易见, $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$ 中 Cu_{2p} 在 933.4 eV 处的峰与 CuO 中 Cu^{2+} 的位置一致, 而在 934.5 eV 处的另一个峰显然代表了 Cu 的更高价态, 与文献[11]中模糊存在 Cu^{3+} 的位置一致, 是 Cu^{3+} 的峰. 与 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 相比, $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$ 中 Cu 的低价状态显然大大减少. Cu^{3+} 的明显存在可能是由于 Al^{3+} 的存在, 使 O 空缺减少引起的, 这一点将进一步讨论.

3. O_{1s} 状态

在 $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$ 的 XPS 图中, Y_{3d} 与 Ba_{3d} 的状态与 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 样品的一致,而 O_{1s} 的图谱有明显变化. $YBa_2Cu_{2.9}Al_{0.1}O_{7-y}$ 中 O_{1s} 的两个状态变得模糊,区别不

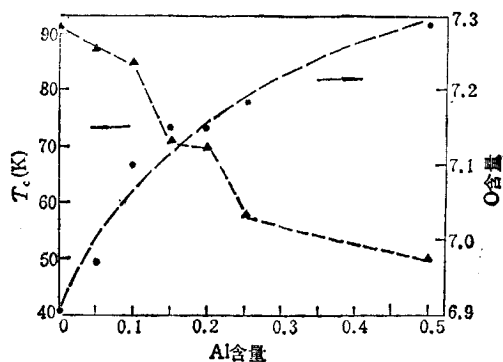


图 6 T_c 、O 含量和 Al 含量的关系.

$YBa_2Cu_{3-x}Al_xO_{7-y}$ 体系的 O 含量,发现随着 x 值的增加, O 含量有少量增加,与 Tarascon 等人^[12]得到的结果类似. 图 6 为 T_c 、O 含量与 x 的关系. O 含量的增加将引起 O 周围环境趋于一致,结果使 O_{1s} 的两个状态变得难以区分. 可以说,由于 Al^{3+} 的存在,引起 O 含量的增加, O 含量的增加又诱导了 Cu^{3+} 的出现.

以上结果引出了两个值得讨论的问题. 过去认为 Cu^{3+} 的存在对超导电性起着至关重要的作用^[2], 该体系虽然明显地观察到存在 Cu^{3+} , 但 T_c 仍比 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 的降低了. 这暗示, Cu^{3+} 的存在可能并非超导电性的关键. 另一个问题是 O 缺位与 T_c 的关系. 大量实验^[13]曾证明, O 缺位与 T_c 有密切的关系, 从而认为 O 缺位是决定超导电性的极为重要的因素. 然而本实验中 O 缺位与 T_c 似乎不存在什么关系. 这个事实促使我们重新考虑 O 缺位的作用.

4. O 缺位与 Al, Cu 价态的关系

由于 Al 表现为正三价, 可以预料, 为了电荷平衡, Al 取代 Cu 将使 O 含量增加, 即 O 缺位减少. 我们测定了

- [1] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Drewitt, H. K. Mao, C. G. Hadidiacos, P. H. Hor, R. L. Meng and C. W. Chu, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7238.
- [2] M. W. C. Daharma-Wardana, *Phys. Lett.*, **A126**(1987), 205; **A126**(1987), 61.
- [3] P. Steiner, J. Albert, V. Kinsinger, J. Sander, B. Siegwart, S. Hufner, C. Politis, *Z. Phys. B*, **66**(1987), 275.
- [4] P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hufner, C. Politis, R. Hoppe, H. P. Muller, *Z. Phys. B*, **67**(1987), 497.
- [5] F. Werfl, M. Heinonen and E. Suoninen, *Z. Phys. B* **70** (1988), 317.
- [6] Ji Mingrong, He Zhenhui, Wu Jianxin, Zhang Han, Pan Guoqiang, Zhao Yong, Chen Zuyao, Qian yitai, Hu Liping Xia Jiansheng, Zhang Qirui, *Solid State Commun.* **63**(1987), 511.
- [7] Zhang Han, Zhao Yong, Zhang Minjian, Yang Ziping, Chen Zuyao, Zhang Qirui, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 291.
- [8] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, J. V. Wasczak, N. P. Singh, R. L. Opila, B. Botlogy, L. W. Rupp and D. W. Murphy, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8365.
- [9] P. B. Kirby, M. R. Harrison, W. G. Freeman, I. Samuel and M. J. Haines, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8315.
- [10] J. P. Frank, J. Jung and M. A-K. Mohamed, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 2038.
- [11] P. Steiner, S. Hufner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, H. Schmitt, R. Schulz, S. Junk, G. Schwitzgebel, A. Gold, C. Politis, H. P. Muller, R. Hoppe, S. Kemmler and C. Kunz, *Z. Phys. B*, **69**(1988), 449.

- [12] J. M. Tarascon, P. Barbois, P. F. Miceli, L. H. Green, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine. *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [13] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, A. Umezawa, L. J. Nowicki and A. P. Paulikas, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5731.

AN XPS STUDY ON Y-Ba-Cu-Al-O SYSTEM

ZHANG HAN

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

HE ZHEN-HUI ZHAO YONG SUN SHI-FANG

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

QIAN YI-TAI

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

ZHANG QI-RUI

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

ABSTRACT

The XPS, oxygen content and resistance-temperature relationship of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{7-y}$ single phase system are determined. The experimental results show that Al can possibly substitute the Cu and Y positions in 1-2-3-phase partially. Because of the existence of Al^{3+} , the content of oxygen increases, the environment of oxygen tends to be uniform, the difference of the two states of O_{1s} in XPS is indistinct. The presence of Cu^{2+} is clearly observed.