

Zn 局域替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu 引起的电子结构变化

王承章 王怀玉 章立源

北京大学物理系, 北京, 100871

1990 年 12 月 25 日收到

本文用 Recursion 方法研究 Zn 局域替代 $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu(2) 引起的电子结构变化。研究表明, Zn 的替代对替代晶位及其近邻的电子结构性质有重要影响。这些性质包括分波态密度、成键态的类别和强弱、晶位上原子的原子价等。计算结果的分析指出, Zn 替代将导致电荷发生迁移, 使 CuO_2 层层内的空穴减少。我们认为, 电荷分布发生的这种变化是 Zn 低浓度替代时 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导转变温度下降的主要原因。

PACC: 7420; 7120

一、引 言

自从发现 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中存在高温超导电性以来, 人们进行了大量的旨在探明该材料的物理性质、晶体结构和超导机制的工作。其中, 元素替代效应的研究已成为理解其超导电性的重要手段。实验上人们曾用多种元素替代 Cu, 观察到超导转变温度下降^[1-14]。但 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu 有两个不等价晶位, 即 Cu—O 链上的 Cu(1) 晶位和 CuO_2 面上的 Cu(2) 晶位。不同元素替代 Cu 时在两个晶位上的占据情况差别很大。Al, Fe, Co, Ga 等元素替代 Cu 时主要是占据 Cu(1) 晶位^[3-5,7,11]。关于 Zn 替代 Cu 时的占位情况目前看法还有分歧。Howland 等人^[8]在分析了反常 X 射线散射的微分截面 (DAS) 后指出, Zn 几乎等概率地占据 Cu(1) 晶位和 Cu(2) 晶位。但迄今为止, 大多数文献依据中子衍射等实验结果, 倾向于认为 Zn 优先占据 Cu(2) 晶位^[5,9,10,12,13]。Kistenmacher 从元素替代对物理性质的影响进行分析, 在作比较研究后指出 Zn 优先替代 Cu(2) 晶位^[10]。鉴于此, 本文采纳了第二种观点。因为超导电性与晶体中导电电子密切相关, 我们研究了 Zn 局域替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu(2) 引起的固体电子结构变化, 并试图从这个因素出发探讨低浓度 Zn 替代后超导转变温度下降的原因。

二、模型与计算方法

本文所用的是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 原子团模型。图 1 是原子团中心原胞示意图。原胞中有两层 CuO_2 面, 一层 Cu—O 面。为了下文叙述方便, 图中仍保留了计算时对原子团中

全体晶位的标号。例如中心原胞内的 Y 原子所在晶位的标号是 1084 号。整个原子团包含 $7 \times 7 \times 3$ 个 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 原胞。即在如图 1 的 x, y 方向上各排有 7 层原胞, z 方向上排有 3 层原胞。本文研究了一个 Zn 原子替代原子团中心原胞内标号为 1088 号的 Cu(2) 晶位的情况。

计算时采用了 Recursion 方法^[15]。该方法的实质是通过一个特殊的么正变换将哈密顿量化为三对角对称矩阵形式, 然后利用格林函数的虚部求出固体电子的态密度。这种方法有别于 Bloch 理论, 对系统哈密顿量没有任何对称性要求, 因此特别适合于研究不具有完整晶格周期性的体系的电子结构。该方法不仅能计算原胞总态密度, 还能计算每个晶位的原子态密度和每个分波轨道的局域电子态密度, 能有效地研究局域电子结构的细节及其微小变化。王怀玉等人曾用这种方法研究高温氧化物超导材料的电子结构取得了成功^[16-20]。本文正是用这种方法研究 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导材料在低浓度掺杂时的电子结构变化。

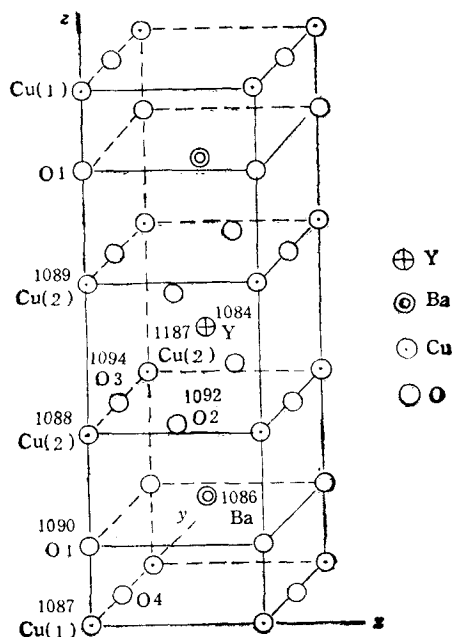


图 1 原子团中心原胞示意图

在构造紧束缚哈密顿矩阵时, 近邻格点之间的跃迁矩阵元由 Harrison 公式给出^[21]

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{\hbar^2}{m_e d^2} \quad (l, l' = s \text{ 或 } p) \quad (1)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{\hbar^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}} \quad (l = s \text{ 或 } p), \quad (2)$$

其中 s, p, d 表示原子轨道, m_e 为电子质量, d 为相邻格点间的距离, r_d 为 Harrison 给定的 d 轨道半径参量, $\eta_{ll'm}$ 和 η_{ldm} 为 Harrison 参数。对这些参数较为详细的讨论可见文献[19]。

原子价定义为

$$V_a = n_{ae} - \int_{-\infty}^{E_F} n_a(E) dE, \quad (3)$$

其中 n_{ae} 为孤立原子的外围价轨道上的电子数, $n_a(E)$ 为所在晶位的原子局域态密度, E_F 是根据价电子按最低能量分布而确定的费密能数值。

三、计算结果与讨论

文献[19]给出纯 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 材料(以下简称纯材料)的电子结构。下面把 Zn 局域替代 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中的 Cu(2) 后(以下简称含 Zn 材料)的电子结构对照纯材料的有关

结果作些比较,讨论所发生的变化。

图 2(a)–(j) 画出含 Zn 材料中 Zn 及其近邻 O2, O1 的分波态密度。纯材料中 p 分波 O1(x), O1(y) 和 O2(z) 在费密能以下约 0.19 Ryd 处出现态密度峰,峰的位置与 Cu3d 轨道能级相近,反映了近邻的 Cu 和 O 之间形成 $pd\pi$ 键,在含 Zn 材料中,图 2(g) 的 O2(z) 在上述能量处的态密度峰依然存在,但峰高明显下降,说明 Zn 替代导致 O2(z) 在该能量处的成键态被部分削弱。实际上,从所在晶位的对称性考虑, O2(z) 必然同时与面内两边的 Cu(2) 成键。Zn 替代一边的 Cu(2), 上述能量处参与成键的状态减少,最后反映在态密度图上峰值有所下降。图 2(h), (i) 显示, O1(x) 和 O1(y)

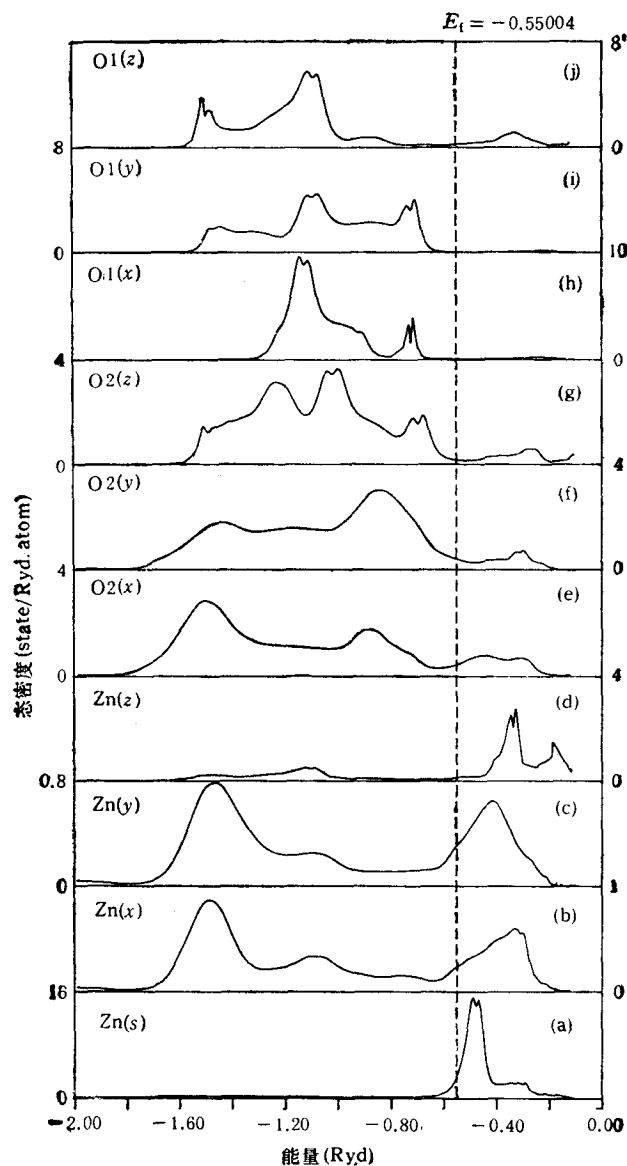


图 2 Zn 及其近邻 O2, O1 晶位的分波态密度

在上述能量处的态密度变化较小,说明 Zn 替代 Cu(2) 对原来的成键态影响并不显著,反映了纯材料中 O1 的这两个分波轨道主要是参与和 Cu(1) 成键。

图 2(e), (b) 显示, $\text{O}2(x)$ 和 $\text{Zn}(x)$ 都在费密能以下约 0.96 Ryd 处出现形状相似的态密度峰,这说明两个 P 分波 $\text{O}2(x)$ 和 $\text{Zn}(x)$ 形成沿 x 方向的极强的 $\text{pp}\sigma$ 键。 $\text{O}2(x)$ 在费密能以下约 0.40 Ryd 处的态密度高峰较之纯材料中相应分波的相应峰值明显下降。这是因为纯材料中 $\text{O}2(x)$ 和 CuO_2 面内的两边的 Cu(2) 在该能量附近形成 $\text{pd}\sigma$ 键。当其中一个 Cu(2) 被 Zn 替代,削弱了这个成键态。另外, $\text{O}2(y)$ 和 $\text{Zn}(y)$ 在较宽能量范围内存在态密度交迭,形成 $\text{pp}\pi$ 键(见图 2(f), (c))。

从晶体结构来看, O2 和 O3 所在的晶位有相似之处。计算表明, O3 的三个 P 分波 $\text{O}3(x)$, $\text{O}3(y)$ 和 $\text{O}3(z)$ 分别与 $\text{O}2(y)$, $\text{O}2(x)$ 和 $\text{O}2(z)$ 的分波态密度相近。同样地, $\text{O}3(y)$ 与 $\text{Zn}(y)$ 形成沿 y 方向的 $\text{pp}\sigma$ 强键, Zn 的替代使 $\text{O}3(y)$ 在费密能以下约 0.40 Ryd 处与 Cu(2) 形成的 $\text{pd}\sigma$ 键有所削弱。而 $\text{O}3(x)$ 与 $\text{Zn}(x)$ 形成 $\text{pp}\pi$ 键。

文献[19,20]的计算表明,纯材料中二维面上的 Cu 在 z 轴方向交迭很弱,显示出电子结构的二维特性。在含 Zn 材料中, Zn 与 O1 之间通过 $\text{pp}\sigma$ 键使它们所在的两个平面层之间的相互作用有所加强。从图 2(d), (j) 中可以看出, $\text{Zn}(z)$ 和 $\text{O}1(z)$ 在较大的能量范围内有态密度的交迭,显示出 z 方向的 $\text{pp}\sigma$ 键的形成。

图 3 画出含 Zn 材料中 Zn 的次近邻 1187 号的 Cu(2) 晶位的分波态密度。把这些曲线与纯材料中该晶位的相应分波态密度曲线比较,发现变化较小。这证明 Zn 局域替代 Cu(2) 晶位时,原子团中电子结构的变化将只局限于替代晶位及其邻近区域。这

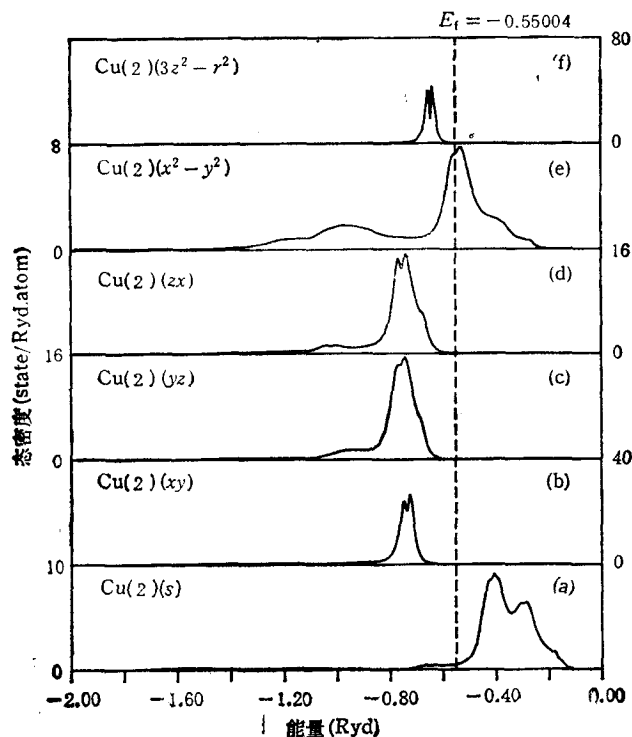


图 3 Zn 的次近邻 1187 号 Cu(2) 晶位的分波态密度

与预期的结论相符。

综上所述, Zn 替代 Cu(2) 晶位导致局部的电子结构变化。原来 Cu(2) 参与的成键态被破坏, 致使近邻氧晶位在相应能量处的有关态密度峰值下降, 总的成键态表现为部分削弱。而 Zn 和近邻 O2, O3 之间形成沿 x 方向和 y 方向的高强度 pp σ 键。这种有力的化学键使得 Zn 替代的影响在 CuO₂ 面内向周围有所传递。在 z 方向上, Zn 与近邻 O1 之间通过 pp σ 键加强了 Zn 所在的 CuO₂ 面与 Ba—O 面之间的联系。这些特征对于下面将讨论的有关晶位的原子价变化和电荷的迁移具有重要意义。

表 1 几个重要晶位的原子价的计算结果

晶位标号	原子类别	纯材料中 V_a	含 Al 材料中 V_a	ΔV_a
1088	Cu(2)	+1.521	+0.610	-0.911
1094	O3	-1.427	-1.325	+0.102
1092	O2	-1.453	-1.339	+0.114
1090	O1	-1.692	-1.632	+0.060
1187	Cu(2)	+1.521	+1.560	+0.039
1087	Cu(1)	+1.763	+1.783	+0.020
1089	Cu(2)	+1.521	+1.550	+0.029
1086	Ba	+1.880	+1.869	-0.011

表 1 给出替代前后几个重要晶位的原子价情况。计算结果表明, 尽管 Zn 替代 Cu(2) 晶位后 Ba 所在晶位的原子价略有下降, 但最主要的变化是 Zn 附近各氧晶位的原子价明显上升。近邻 O2 和 O3 晶位的原子价分别上升了 0.114 价和 0.102 价。近邻 O1 晶位的原子价也上升了 0.060 价。而 Zn 所在晶位的原子价大幅度下降。按 (3) 式的定义, 晶位的原子价上升就是该晶位处的局域电子数减少, 即丢失电子。相反地, 晶位的原子价下降, 就是该晶位处得到电子。因此 Zn 替代 Cu(2) 后, 原来 Cu(2) 所在晶位处明显地得到电子, 而附近晶位(除 Ba 外)则明显地丢失电子。整个物理图象是: Zn 附近晶位的电子发生迁移, 向 Zn 所在的原 Cu(2) 晶位处聚拢, 结果造成该 Cu(2) 晶位处的电子数较之替代前有显著增加, 而空穴数则相应减少。由此预期, Zn 所在的 CuO₂ 层层内的电子数较替代前增多, 空穴减少。迁移到该 CuO₂ 层的电子主要来自近邻的 Ba—O 层, 附近的 Cu—O 层和 CuO₂ 层也有贡献, 但贡献较小。总之, Zn 替代 Cu(2) 引起电荷分布发生变化。这将对超导电性产生影响。

文献[14]测量了在 YBa₂Cu₃O₇ 中以 Zn 替代 Cu(2) 后霍耳系数的变化, 由此认为总空穴浓度有所增加。但该实验手段无法给出电荷转移的有关信息。本文强调掺 Zn 后引起电荷重新分布从而导致在 CuO₂ 层层内空穴浓度的减小, 这对导致超导电性减弱至关重要。

四、结 论

本文计算了 Zn 低浓度替代 YBa₂Cu₃O₇ 中的 Cu(2) 晶位, 但氧含量不发生变化的原子团模型。计算表明, Zn 与近邻的 O2, O3 之间形成沿 x, y 方向的 pp σ 强键,

而与近邻 O1 形成沿 z 方向的 $\text{pp}\sigma$ 键。通过这些化学键 Zn 替代的影响向周围传递, 结果造成替代晶位及其近邻的电子结构发生显著变化, 这包括分波态密度分布, 成键态的类别和强弱, 以及晶位原子的原子价等。本计算发现 Zn 的替代引起电荷的重新分布, 附近晶位处的电荷发生迁移, Zn 所在的 CuO_2 层层内电子数增多, 空穴相应减少。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 是空穴型超导材料, 其 CuO_2 层层内的空穴对其超导电性负责, CuO_2 层层内空穴浓度的减小将不利于高温超导电性。我们认为, 电荷分布发生的这种变化是 Zn 低浓度替代时 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导转变温度下降的主要原因。

- [1] G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8782.
- [2] Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, *Nature (London)*, **328**(1987), 512.
- [3] T. J. Kistenmacher, W. A. Bryden, J. S. Morgan, K. Moorjani, Y-W. Du, Z. Q. Qui, H. Tang and J. C. Walker, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8877.
- [4] T. Siegrist, L. T. Schneemeyer, J. V. Waszczak, N. P. Singh, R. L. Opila, B. Batlog, L. W. Rupp and D. W. Murphy, *Phys. Rev.* **B36**(1987), 8365.
- [5] Gang Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne and J. A. Gotaas, *Nature*, **332**(1988), 238.
- [6] J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 7458.
- [7] R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 2932.
- [8] R. S. Howland, T. H. Geballe, S. S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J. M. Tarascon and P. Barboux, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 9017.
- [9] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Shono and M. Hirabayashi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L354.
- [10] T. J. Kistenmacher, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 8862.
- [11] Youwen Xu, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, M. Suenaga and R. L. Sabatini, preprint (1990).
- [12] S. T. Ting *et al.*, *Physica, B*, **163**(1990), 227.
- [13] Chin Lin, Zun-Xiao Liu and Jian Lan, *Phys. Rev., B*, **42**(1990), 2554.
- [14] Z. H. He, H. Zhang, S. F. Sun, Z. Y. Chen, Q. R. Zhang, J. S. Xia, *Solid State Commun.*, **66**(1988), 1215.
- [15] R. Haydock, *Solid State Physics*, **35**(1980), p. 216 (New York: Academic Press).
- [16] Huai-yun Wang, Fu-sui Liu, En-ge Wang, *Chin. Phys. Lett.*, **6**(1989), 279.
- [17] Huai-yu Wang, Fu-sui Liu, En-ge Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1** (1989), 1983.
- [18] Huai-yu Wang, Fu-sui Liu, En-ge Wang and Chong-yu Wang, *Inter. J. Mod. Phys.*, **B4**(1990), 1537.
- [19] Huai-yu Wang, L. Y. Zhang, Fu-sui Liu En-ge Wang, *Chinese Journal of High Pressure Physics*, **4** (1990), 194.
- [20] Hui-yu Wang, Ph. D Thesis (1990).
- [21] W. A. Harrison *Electronic Structure and Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San. Francisco, (1980).

CHANGE OF ELECTRONIC STRUCTURES CAUSED BY LOCAL SUBSTITUTION OF Zn FOR Cu IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ MATERIAL

WANG CHENG-ZHANG WANG HUAI-YU ZHANG LI-YUAN

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 25 December 1990)

ABSTRACT

Using Recursion method, we have studied the change of electronic structures caused by local substitution of Zn for Cu(2) in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ material. It is found that the substitution has important effect on the properties of the substituted site and its neighbours, which include the partial wave densities of states, the type and strength of bonds, and the atomic valence of sites. On the basis of calculations, we analyze the movement of charge and believe that the decrease of hole concentration in CuO_2 layers is the dominant factor in lowering the superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ when Zn substitutes Cu in small amounts.

PACC: 7420; 7120