

Gd 掺杂的 Bi 系 2212 相单晶电子 状态的 X 射线光电子能谱研究*

王楠林 沙 健 张其瑞¹⁾

中国科学技术大学物理系, 结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

汪习清 钱逸泰 陈祖耀

中国科学技术大学应用化学系, 合肥, 230026

1991年4月17日收到

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 Bi 系纯 2212 相超导单晶和 Gd 掺杂的 2212 相绝缘体单晶的电子状态的区别. 实验结果表明 Gd 掺杂引起超导电性的变化是由于 D_{xy} 轨道空穴填充引起. 本文还对 $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS 卫星峰与主峰强度之比 (I_s/I_m), Bi-O 层性质以及 Bi 系 Fermi 能级附近态密度的来源等问题进行了讨论.

PACC: 7470V; 7960; 7400

一、引 言

目前对铜氧化物高温超导电性的认识之一是超导体是在反铁磁绝缘体母体中掺杂进额外载流子得到的. 对于绝缘体母体, $Cu_{3d_{x^2-y^2}}$ 轨道有一个空穴, 其与 CuO_2 层中 $O_{2p_x, 2p_y}$ 杂化形成两维的半满 $Cu_{3d_{x^2-y^2}}-O_{2p}$ 带. 由于电子间强烈库仑相互作用, 此带发生分裂, 因而认为是 Mott-Hubbard 绝缘体. 在强点联极限下, Hubbard 模型演化为 t-J 模型, 描述体系的反铁磁自旋行为. 掺杂引入可迁移的载流子, 并同时破坏电子的长程反铁磁自旋关联. 对于 p 型超导体, 现在的实验结果表明掺杂进入的额外空穴是在 O_{2p} 轨道^[1].

由于超导电性与绝缘体母体和磁相互作用这种密切的联系, 因而研究具有相同物相结构的超导和绝缘体样品电子结构的变化就具有十分重要的意义. 最近我们在生长 Bi 系 2212 相单晶基础上, 生长了 Gd 掺杂的 $Bi_2Sr_2(Ca, Gd)Cu_2O_{8+y}$ 单晶, 后者显示出绝缘体性质. 利用 XPS, 我们研究了 Bi 系纯 2212 相单晶与 Gd 掺杂的 2212 相单晶各元素的芯态电子能谱. 分析实验结果, 我们认为 Gd 掺杂引起超导电性的变化是由于电子填充 O_{2p} 轨道空穴所致.

* 国家自然科学基金与高等学校博士学科点专项科研基金部分资助的课题.

1) 浙江大学物理系, 杭州, 310027.

二、实 验

采用助溶剂方法生长单晶。实验表明,当配比中加入一定量的 Gd 之后,更易生长出均匀一致的 2212 相单晶。详细生长过程将另文报道。

样品的超导电性由电阻和交流磁化率随温度的变化关系识别。晶体结构分析由 X 射线衍射和透射电子衍射进行。XPS 在 VG ESCALAB MARK II 型光电子能谱仪上进行。X 射线源采用 $AlK_{\alpha} = 1486.5\text{eV}$, 真空室真空度为 $1 \times 10^{-9}\text{mbar}$ 。一般说,样品的表面很易产生吸附。为了减少吸附与污染,单晶在红外烘箱中重新解理,选取新鲜表面,并被立即送入超高真空工作室。由此得到的结果, O_{1s} XPS 高结合能端峰(即约在 531eV 处)和 C_{1s} XPS 信号明显减弱。由于绝缘体样品有荷电效应,其修正采用 C_{1s} XPS 284.5eV 峰为基准。

三、结果与讨论

图 1 给出 Bi 系纯 2212 相单晶(单晶 A)与 Gd 掺杂的 2212 相单晶(单晶 B)沿 $(00l)$ 晶面的 X 射线多级衍射峰。由此知单晶沿 c 轴方向的晶格参数分别为 30.60Å 和 29.85Å , 即掺 Gd 的单晶 c 轴方向晶胞长度小于未掺杂单晶。图 2 为单晶 B 沿 c 轴方

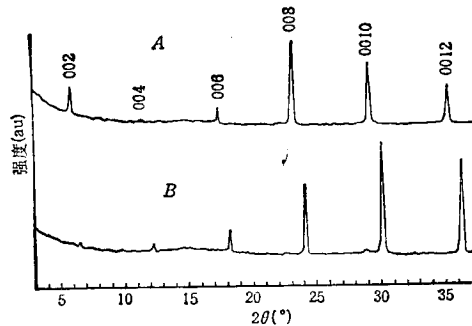


图 1 单晶 $(00l)$ 晶面的 X 射线多级衍射 A 为纯 2212 相单晶; B 为掺 Gd 的 2212 相单晶

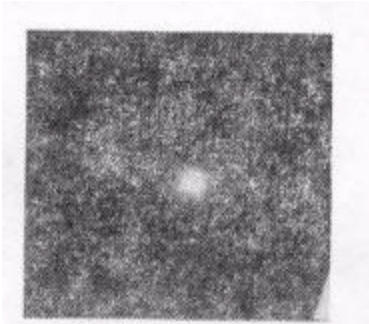
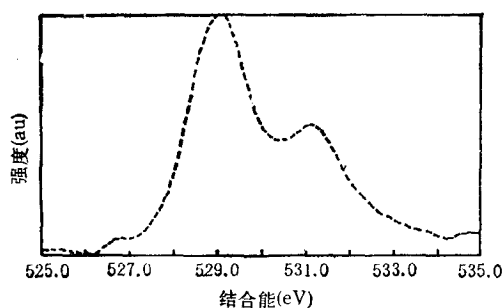
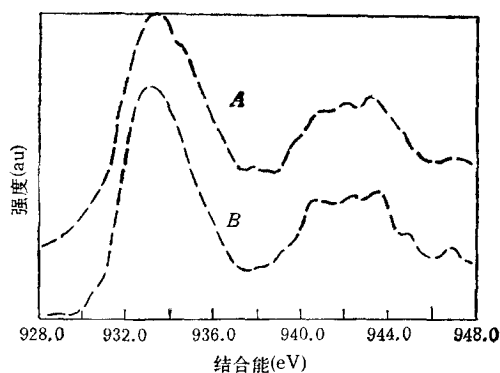


图 2 单晶 B 的电子衍射照片
电子束沿 c 轴方向入射

向入射的电子衍射图。经计算知 a, b 轴方向晶格参数分别为 $a = 5.49\text{Å}$, $b = 5.48\text{Å}$, 比纯 2212 相单晶的 $a \approx b \approx 5.4\text{Å}$ 略有增加, 特别是沿 b 轴方向的无公度超格子周期从不掺杂的 $4.7b$ 下降到 $4.2b$ 左右。由于无公度调制结构是由 Bi-O 双层中的一层额外的氧离子所引起, 这意味着这层氧的情况有所改变, 相当于从平均每 4.7 个单胞多出一个氧离子增加到平均每 4.2 个单胞多出一个氧离子。从晶体单胞尺寸来看, 其变化与 Tarascon 等人用 Gd 替代 Ca 制备的 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Gd_xCu_2O_{8+y}$ 多晶样品完全相同^[3]。他们的实验还给出几乎所有的稀土元素都可替代 Ca 并有类似的物理性质变化。目前对 Y 替代 Ca 的 Bi 系 2212 相单晶研究最多^[4,5]。我们认为 Gd 主要替代了晶格中 Ca 离子的位置。通过与上述多晶样品的晶格参数变化相比较, 我们认为 Gd 替代 Ca 在 50% 以上, 因而可能呈现绝缘体性质。实验上通过测量电阻随温度的变化, 证实 Gd 掺杂的 2212 相单

图 3 O_{1s} XPS图 4 $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS 符号说明同图 1

晶确实是绝缘体。另外, Torardi 等人^[6]指出 Y 替代 Ca 会使 2212 相的 Bi-O (2) (指 Sr-O 面的 O) 键长缩短。我们认为对于和 Y 离子半径相差很小的 Gd 替代 Ca 也有同样性质。对于纯 2212 相单晶, 测量交流磁化率随温度的变化, 给出超导抗磁转变温度为 80K。

对上述超导与绝缘体 2212 相单晶进行了 XPS 测量。由于单晶在空气中解理, 因而表面仍存在一定的污染, 这可从 O_{1s} XPS 高结合能端峰看出。两个样品的 O_{1s} XPS 如图 3 所示。由于高结合能端峰 (531eV) 的强度明显小于低结合能端峰 (529eV) 的强度, 表明表面污染较弱。此外, C_{1s} XPS 信号也很弱同样说明这一点。我们在文献[7]中曾认为高结合能端峰不能完全归结于污染与吸附, 因对应于超导态应有高价氧存在。现在看来, 这个高价氧的状态同样包含在 529eV 处的峰中。

单晶 A 与单晶 B 变化最明显的为 $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS, 如图 4 所示。按目前对二价 Cu (Cu^{2+} 即 $3d^9$) 的化合物 CuO 的认识^[8], $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS 中的主峰 (933.4eV) 对应于 $2p^5 3d^{10} \bar{L}$ 终态 ($2p^5$ 表示在内电子轨道打出一个电子, 即有一空穴, \bar{L} 代表配位的 O_{2p} 轨道上的空穴), 而卫星峰 (940—944eV) 对应于 $2p^5 3d^9$ 终态, 它们对应于初态 $2p^6 3d^9$ (即 Cu^{2+})。当存在比 Cu^{2+} 更高价的结合时, 在 $Cu_{2p_{3/2}}$ XPS 的主峰和相应的卫星峰应朝高结合能方向移动。在高温氧化物超导体中普遍观察到主峰在高结合能端展宽或存在肩峰(约在 934.5eV 处, 见图 4 中 A)。一般认为这对应于 $2p^5 3d^{10} \bar{L}^2$ 终态, 而高出卫星峰 1eV 的峰或展宽归结为 $2p^5 3d^9 \bar{L}$ 终态。事实上由于卫星峰的多重分裂, 这个展宽较难分辨。由于 d 电子的强烈库仑关联, 一般认为很少存在 $2p^5 3d^8$ 终态。而在 XPS 中, $2p^5 3d^8$ 终态与 $Cu_{2p_{1/2}}$ 主峰重合也难以找到, 因而对应“ Cu^{3+} ”的初态为 $2p^6 3d^8 \bar{L}$, 即空穴产生在 O_{2p} 轨道。对比图 4 中 A 和 B, 也可明显看出纯 2212 相单晶有较宽的主峰, 而掺 Gd 的 2212 相单晶则主峰明显变窄, 尤其是主峰高结合能端的肩峰基本消失, 即 $2p^5 3d^{10} \bar{L}^2$ 终态消失。这意味着初态中的 O_{2p} 轨道空穴被电子填充, 使得 CuO_2 层电子状态由 $3d^9 \bar{L}$ 回到 $3d^9$ 态(这时 O 相当于负 2 价, 即 O_{2p}^2)。正如引言中所指出的, 这对应于反铁磁绝缘体。我们认为空穴的填充来自两个方面, 一是由于 Gd^{3+} 替代 Ca^{2+} 多提供一个电子, 直接转移到最邻近的 CuO_2 层, 填充与 Cu 配位结合的 O_{2p} 轨道空穴; 二是由于 Bi—O(2) 键长变短也使电子转移回到 CuO_2 层。众所周知, 2212 相中 Ca 的位置与 $YBa_2 \cdot$

Cu_3O_7 中 Y 位相同, 而 Y 用 Gd 等磁性离子替代, T_c 基本不变. 这表明 Gd 离子的磁矩对超导电性的影响很小. 因此我们认为超导电性的消失主要是 O_{2p} 轨道空穴受到填充引起的.

另外, 在图 4 中, 单晶 B 对应的卫星峰强度与主峰之比 I_s/I_m (指扣除掉本底噪音信号的峰的面积比) 比单晶 A 略有增加, 分别为 0.41 和 0.39, 关于 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS 中 I_s/I_m , 目前已有一些讨论. Rao^[9] 研究了 Tl 系, Bi 系中一些系列的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS, 从实验上发现 I_s/I_m 与 T_c (因而与载流子浓度) 几乎是反比关系. 他认为这是由于 Cu-O 电荷转移能 Δ 的变化引起的. 利用原来曾成功解释 Cu, Ni 二价化合物卫星峰与主峰关系提出的简化组态相互作用模型^[9], 他计算了 I_s/I_m 的变化和相应的电荷转移能 $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ 的变化, 大约是 I_s/I_m 从 0.39 增加到 0.48, Δ 从 0.4eV 增加到 1.0eV, 因而提出 Δ 是决定 T_c 的一个因素, 即 Δ 增加, T_c 下降. 但问题是在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体系中, 当 Y 从 7 变到 6, T_c 从 90K 下降到 0K, I_s/I_m 不但没增加, 反而减少^[10,11]. Yeh 等人^[11] 从同样的模型出发则认为 Δ 增加, T_c 上升. 尤其是考虑到磁相互作用, 超交换作用^[12]

$$J \sim \frac{t^4}{\Delta^2} (U^{-1} + \Delta^{-1}),$$

因而对固定的 U 和 t , J 增大则 Δ 减小, 即磁相互作用的增强是与 Δ 的减小相联系. 这样 Δ 减小, T_c 应下降. 如何理解 I_s/I_m 之比, 看来还需更多的实验和考虑到更多的因素.

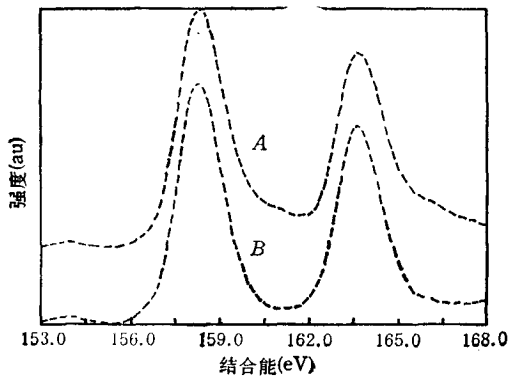


图 5 Bi_{4f} XPS 符号说明同图 1

Bi_{4f} XPS 中并没有观察到单晶 B 朝高结合能有明显的化学位移, 如图 5 所示. 这表明 Bi 的氧化态的升高很小. 由此讨论 Bi 系 2212 相 Fermi 面附近态密度 $N(E_F)$ 的来源.

对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的单电子近似的电子结构计算表明^[13], 穿过 E_F 的除了 CuO_2 层的 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 带之外, 还有 Bi-O 层的 $\text{Bi}_{6p}-\text{O}_{2p}$ 带. Shen 等人^[14] 测量了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 单晶的紫外光电子能谱 (UPS), 在 E_F 附近存在较为明显的态密度. 他们认为 $N(E_F)$ 主要是 $\text{Bi}_{6p}-\text{O}_{2p}$ 带的贡献. 最近用 UPS 对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 多晶样品的 E_F 附近态密度研究表明^[15,16], 随 Y 增加, $N(E_F)$ 逐渐下降, 直到基本消失. 而其中的 Bi_{4f} XPS 中无明显变化. 由于我们已经看到 Gd 替代 Ca 引起 O_{2p} 空穴填充, 单晶 B 为绝缘体, 其 $N(E_F)$ 变化也必定同 Y 替代 Ca 情况类似. 由于 Bi_{4f} XPS 表明 Bi 的氧化态变化不明显, 意味着 Bi_{6p} 填充大体相同, 因而 $N(E_F)$ 的变化主要是 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 带中的 O_{2p} 空

穴填充所致,即 $N(E_F)$ 主要来自于 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 带,而非来自于 $\text{Bi}_{6p}-\text{O}_{2p}$ 带。事实上若丰满的 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 是对应强关联的 Mott-Hubbard 绝缘体,不仅要求 $\text{Cu}_{3d}-\text{O}_{2p}$ 带在 E_F 分裂成两子带,也要求 $\text{Bi}_{6p}-\text{O}_{2p}$ 带在 E_F 附近不含任何可载流态。 $\text{Bi}-\text{O}$ 面的载流子只能是完全局域的。

- [1] N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5158.
- [2] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh and M. Suenaga, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 5363.
- [3] J. M. Tarascon, P. Barboux, G. W. Hull, R. Ramesh, L. H. Greene, M. Giroud, M. S. Hegde and W. R. McKinnon, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 4316.
- [4] N. Nishida, H. Miyatake, S. Okuma, T. Tamegai *et al.*, *Physica*, **C156**(1988), 625.
- [5] W. A. Groen, D. M. de Leeuw and L. F. Feiner, *Physica*, **C165**(1990), 55.
- [6] C. C. Torardi, J. B. Parise, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight, *Physica*, **C157**(1989), 115.
- [7] 王楠林、谭明秋、赵展春、王劲松、沙健、刘先明、季明荣、张其瑞, *物理学报*, **46**(1991), 821.
- [8] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas and G. A. Samatzky, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 4369.
- [9] C. N. R. Rao, G. R. Rao, M. K. Rajumon and D. D. Sarma, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 1026.
- [10] W. R. Flavell and R. G. Egdell, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 231.
- [11] J. -J. Yeh, I. Lindau, J. -Z. Sun, K. Char *et al.*, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 8044.
- [12] Z. -X. Shen, J. W. Allen, J. -J. Yeh, J. S. Kang *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 8414.
- [13] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5012.
- [14] Z. -X. Shen, P. A. P. Lindberg, P. Soukiassian, C. B. Eom, I. Lindau, W. E. Spicer and T. H. Geballe, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 823.
- [15] Y. Fukuda, K. Terashima, Y. Nakanishi, T. Suzuki *et al.*, *Physica*, **C162—164**(1989), 1315.
- [16] A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and M. Sato, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 7303.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY ON THE ELECTRONIC STATE OF Gd-DOPED 2212 SINGLE CRYSTAL IN Bi-BASED SYSTEM

WANG NAN-LIN SHA JIAN ZHANG QI-RUI¹⁾

*Department of Physics, Laboratory of Structure Analysis,
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026*

WANG XI-QING QIAN YI-TAI CHEN ZU-YAO

Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 17 April 1991)

ABSTRACT

XPS measurements have been carried out to study the difference in the electronic state between the pure 2212 single crystal and the Gd-doped 2212 single crystal in Bi-based system. Experimental results show that the suppression of superconductivity by Gd doping is caused by the hole filling in the O_{2p} orbital. The problems, such as that about the ratio of the intensity of the satellite peaks to that of main peak (I_s/I_m) the physical property of Bi-O layer and the contribution to the density of state (DOS) at E_F for the Bi-based 2212 phase have also been discussed.

PACC: 7470V; 7960; 7400

1) Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou, 310027.