

$\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中的离子价键 特性与超导电性

张小俊 王劲松 许祝安 张其瑞

浙江大学物理系, 杭州 310027

1992年12月29日收到

基于中子散射实验结果,应用键价计算方法研究了 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 体系中离子的价键特性. 对 $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$ 及 $\text{Y}(\text{Pr})$ 的键价和计算结果表明, $\text{Cu}(2)$ 的键价和与超导临界温度 (T_c) 之间存在着强烈的关联. 在氧含量基本保持不变的情况下, 随 Pr 含量的增加, 体系中电荷分布发生改变, $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$ 的键价和下降, $\text{Y}(\text{Pr})$ 的键价和上升, CuO_2 面内的空穴部分地被局域于 $\text{Pr}-\text{O}$ 键上. Pr 对超导电性的淬灭, 主要应归结为 Pr 对 CuO_2 面内空穴的局域化作用.

PACC: 7470; 3340

一、引 言

高温超导体都是通过掺杂在反铁磁绝缘体中引入载流子得到的. 如何描述其中的空穴状态问题, 至今仍没有一种满意的方法. 由于 $\text{Cu}3d$ 带之间的库仑关联, 使得单电子近似的图象不再成立, 因而能带论方法的应用受到限制. 目前一般认为费密面附近的空穴, 是由 O_{2p} 与 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 杂化构成的, 空穴主要在 O 上, 事实上 Cu 的贡献也不能忽略. 采用碘滴定方法可给出体系的空穴浓度, 这是在假定空穴以 $[\text{Cu}-\text{O}]^+$ 的形式存在前提下成立的, 因为光谱实验排除了 Cu^{3+} 的存在. 通过输运性质的测量可得到 Hall 载流子浓度 n_H , 在众多体系中已发现 n_H 与 T_c 之间强烈相关, 但人们对 n_H -温度特性的物理本质认识还甚少, 特别是对 $\text{Y}-123$ 相化合物, 其 $n_H \propto T$. 由碘滴定方法得到的 n 与由输运测量得到的 n_H , 仅在很小的掺杂浓度范围内符合, 而一般情况下它们的可比性很差. 有关这类化合物中的键价和则提供了一种完全不同的描述方法^[1,2], 它考虑到高温超导体中的化学键介于离子键与共价键之间, 其性质对局域结构十分敏感, 特别是受 O 的位置和占有率影响很大, 因而只用了键长、近邻这些少量的参数, 即可很好地表征体系中各离子所处的化学环境, 特别是作为导电平面上的 $\text{Cu}(2)$ 的键价和, 只是假定 O 为 $2-$ 而归结到 $\text{Cu}(2)$ 上, 因而实际上反映了 CuO_2 面上空穴的数目. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 体系中, Brown^[2], Copponi^[3], Hewat^[4], Cava^[5] 等人分别研究了氧含量对 Cu 离子键价的影响, 发现 CuO_2 面内 $\text{Cu}(2)$ 的键价和, 与超导临界温度 (T_c) 间存在紧密的关联. 随着氧含量的增加, $\text{Cu}(2)$ 的键价和相应升高, 并出现两个平台, 这与 $T_c(x)$ 关系极其类似. Brown^[6] 的进一步分析表明, 氧分布的有序化影响了 $\text{Cu}(2)$ 的键价和, 导致类似于 $T_c(x)$ 关系中的平台^[5]. 然而, 应用键价和方法分析 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系的压力效应时却遇到了困难^[7], 可能的原因在于其 R_0 值对压力敏感. 另

外,在 Bi 系和 Tl 系氧化物超导体中,由于结构上的复杂性和离子的非化学计量性,给键价计算方法带来一定的困难^[8,9]. 因此,有必要进一步深入研究键价方法在不同体系,不同掺杂浓度范围的适用情况以及键价和与超导电性之间的内在联系. 本文以此为出发点,应用键价计算方法研究了 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 体系中离子的价键特性,讨论了 CuO_2 面内 Cu(2) 的键价和与超导电性之间的关联、体系中的电荷密度分布状况及 Pr 的价键特性对超导电性的影响.

二、计算方法

一化合物中各离子的形式价态,可以键价和来表征,它取决于离子周围的化学环境和成键情况^[1,2]. 就一对阴阳离子 i 和 j 而言,其键价由下式给出:

$$S_{ij} = \exp[(R_0 - R_{ij})/B], \quad (1)$$

式中 R_{ij} 为离子 i 和 j 之间的键长,可由中子散射或 X 衍射实验测量得到. R_0 表示离子对之间单位键价的键长度,是反映键的本征性质的一个参数. B 为 0.37. 根据阳离子 j 周围的最近邻阴阳离子对的布居情况,可计算其键价和 V_j :

$$V_j = \sum_{i=1}^{N_n} S_{ij}, \quad (2)$$

式中 N_n 为最近邻的阴离子数目.

对于氧化物而言,计算阳离子的键价和时,可假定 O 的价态为 2^- . 由实验测得的键长 R_{ij} 值及键的 R_0 值^[1,2],可由(1),(2)式获得阳离子 j 的键价和.

三、结果与讨论

由 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 的中子散射结果及氧的位置占据率^[10],应用(1)和(2)式可计算 Y(Pr) 的键价和. 对应于 Y^{3+} ,其 R_0 值为 $0.2019nm$ ^[11]. Pr 的键价和的计算,一般直接采用 Pr^{3+} 的键参数^[11],其 R_0 值为 $0.2138nm$ ^[11]. 所得的 Pr 的键价和,反映了 Pr 与周围氧的联合效应,下面对此将作较为详细的讨论. 对应于 Cu 的不同氧化态,其 R_0 值分别为 $0.1600nm$ (Cu^+), $0.1679nm$ (Cu^{2+}) 和 $0.1730nm$ (Cu^{3+})^[2]. 由于 Cu 离子的变价特性,其键价和可由下述方法获得:先假定 Cu 的氧化态为 $2+$,计算其键价和 V_2 ,如果 $V_2 > 2$,再计算对应于 Cu^{3+} 的键价和 V_3 ,Cu 的有效键价和 V_e . 由下式给出:

$$V_e = (3V_2 - 2V_3)/(V_2 + 1 - V_3) \quad (\text{对 } V_2 > 2). \quad (3)$$

如果 $V_2 < 2$,再计算基于 Cu^+ 的键价和 V_1 ,Cu 的有效键价和 V_e . 由下式给出:

$$V_e = (V_2 - 2V_1)/(V_2 - 1 - V_1) \quad (\text{对 } V_2 < 2). \quad (4)$$

应用上述方法,分别计算出 Y(Pr),Cu(1)和 Cu(2) 的键价和,其结果列于表1中.

表1 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系晶体结构参数及离子键价和

x		0	0.2	0.4	0.6
氧占据率	O(1)	0.95	0.98	0.93	0.90
	O(5)	0.03	0.04	0.07	0.08
	总氧含量	6.98	7.02	7.00	6.98
离子间距 / nm	Cu(1)-O(1)	0.1943	0.1949	0.1953	0.1957
	Cu(1)-O(5)	0.1911	0.1917	0.1923	0.1926
	Cu(1)-O(4)	0.1844	0.1850	0.1851	0.1862
	Cu(2)-O(4)	0.2305	0.2295	0.2268	0.2251
	Cu(2)-O(3)	0.1962	0.1966	0.1971	0.1976
	Cu(2)-O(2)	0.1930	0.1935	0.1941	0.1944
	Y(Pr)-O(2)	0.2410	0.2420	0.2436	0.2452
	Y(Pr)-O(3)	0.2385	0.2391	0.2411	0.2419
键价和	V_2	2.132	2.113	2.095	2.087
	Cu(2) V_3	2.446	2.425	2.405	2.395
	V_e	2.191	2.164	2.136	2.126
	V_2	2.243	2.244	2.211	2.145
	Cu(1) V_3	2.571	2.575	2.538	2.462
	V_e	2.359	2.364	2.314	2.212
	Y(Pr) V	2.880	3.015	3.090	3.190

注:原子间距计算的原始数据及氧的位置占据率引自文献[10].

根据价键理论,可以认为离子的“价”分布在其配位的各个键上,键价和实际上表征了离子的形式价态.在高温氧化物超导体中,阳离子的键价计算是在假定 O 为 2- 获得的,空穴归结为 Cu^{3+} . 然而,光谱的结果否定了 Cu^{3+} 存在,空穴主要分布在氧上.因而, Cu 的键价和,实际上反映了空穴在氧原子之间的分布. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中 Cu(2) 的键价和,表征了 CuO_2 面上的空穴数目.对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系 Cu(2) 键价和^[2,5,6]的分析表明, Cu(2) 的键价和,与 Hall 浓度一样,它与 T_c 之间存在着密切的关联.在 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中,得到的结果如图 1 所示,其中 Cu(2) 的键价和,随 Pr 含量的增加而单调下降,与 $T_c(x)$ 曲线呈现类似的行为.这表明,对于 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系,尽管键价计算结果与 Hall 浓度存在一定的偏离(图 2),但 Cu(2) 的键价和与 T_c 之间存在着紧密的关联.

在 $YBa_2Cu_3O_x$ 体系中,随氧含量的改变,导致电荷分布变化,从而调节了体系的载流子浓度. Brown 的结果表明^[6],由于氧的减少发生在 Cu-O 链上,因而 Cu(1) 的键价和,随氧含量的减少很快下降,由于电荷平衡的结果,使负电荷向 CuO_2 面内转移, Cu(2) 的键价和也随之下降.同时,氧分布的有序化,导致 $T_c(x)$ 曲线中出现平台,反映在键价计算结果上, $V(x)$ 曲线中出现类似的行为.在 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 体系中,随着 Pr 含量的增加,其氧含量基本保持不变(7.00 ± 0.02), Cu(1), Cu(2) 的键价和单调下降, Y(Pr) 的键价和则上升(表 1),并超过 3 上价.这表明,尽管 Cu-O 链上的氧几乎保持不变, Pr 的掺入,仍有效地改变了体系中电荷的分布,导致 Cu(1) 和 Cu(2) 键价和的下降.这是因为 Pr 含量的增加,会使 O(4) 逐渐偏离 Cu-O 链,负电荷向 Cu-O 链转移,空穴局域在 O(4) 上, Cu(1) 的键价和下降.同时, Y(Pr) 的键价和上升,表明由于 Pr 的掺入,使 CuO_2 面内的空穴,部

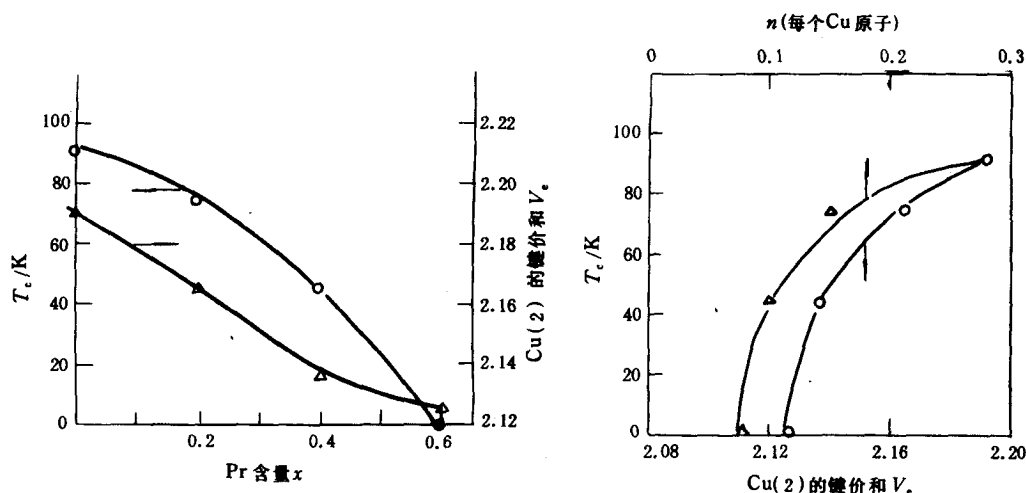


图1 T_c -Pr 含量 x , Cu(2)键价和 $-x$ 关系曲线 $T_c(x)$ 关系 图2 T_c -Hall 浓度 n (每个铜原子), T_c -Cu(2)键价和 V_c 关系曲线 $T_c(n)$ 引自文献[10] 引自文献[12]

分地局域于 Pr—O 键上, Cu(2)的键价和下降, T_c 也随之降低。

Pr 在 $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中的价态, 至今仍是个有争议的问题。对其输运^[12]、热学^[13]和磁结果^[14]测量, 以及 $Y_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系^[15]中的实验结果作综合分析表明, Pr 接近于 $4+$ 价。有关 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中的中子散射实验结果也表明 Pr 的价态超过 $3+$ ^[16], 这与我们的计算结果是一致的。然而, 这并不表明, 在掺 Pr 的 Y-123 相化合物中存在 Pr^{4+} 。由 RESPAES^[17], X 射线吸收边^[18], 电子能量损失谱^[19]以及核磁共振^[20]的测量结果否定了 Pr^{4+} 的存在。基于上述结果, 可以认为, 与 Cu 价态的研究中观测不到 Cu^{3+} 一样, 在 $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中, Pr 的形式价态超过 $3+$, 仅仅表明, 由于 $\text{Pr}4f$ 电子与 $\text{Cu}3d\text{-O}_{2p}$ 导带之间的杂化作用, 改变了 CuO_2 面内 O 的空穴状态。尽管总的空穴数目没有减少, 但 Pr 的掺入, 使 CuO_2 面内的空穴, 从 Cu—O 键上部分地转移到 Pr—O 键上。这使得 Cu(2)的键价和下降, 而 Y(Pr)的键价和上升。

从上述分析可以看到, 基于键价计算结果和其他实验测量, 可以认为, $Y_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 体系中 Cu(2)的键价和, 与 T_c 之间存在强烈的关联。Pr 的掺入, 一方面使 O(4)的位置发生偏移, 空穴被局域于 O(4)上; 另一方面, 改变了 CuO_2 面内的空穴分布, 使部分空穴局域于 Pr—O 键上。Pr 对超导电性的淬灭作用, 主要可以归结为 Pr 对 CuO_2 面内空穴的局域化作用。

- [1] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.*, **B41**(1985), 244.
- [2] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.*, **82**(1989), 122.
- [3] J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Reveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence and R. Tournier, *Europhys. Lett.*, **3**(1987), 1301.
- [4] A. W. Hewat, J. J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio and E. A. Hewat, *Solid State Commun.*, **64**(1987), 301.
- [5] R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr., *Physica C*, **165**(1990), 419.

- [6] I. D. Brown, *J. Solid State Chem.*, **90**(1991), 155.
- [7] J. D. Jorgensen, Shiyu Pei, P. Lighthfoot, D. G. Hinks, B. W. Veal, B. Dabrowski, A. P. Paulikas, P. Kiebel and I. D. Brown, *Physica C*, **171**(1990), 93.
- [8] G. H. Kwei, A. C. Larson, W. L. Halls and J. L. Smith, *Physica C*, **169**(1990), 217.
- [9] I. Jirak, *Solid State Commun.*, **80**(1992), 175.
- [10] H. B. Ralchousky, *J. Matter. Res.*, **17**(1992), 1997.
- [11] C. K. Lowe-Ma and T. A. Vanderah, *Physica C*, **201**(1992), 233.
- [12] A. Matsuda, Kyoichi Kinoshita, Takao Ishii, Hiroyuki Shibata, Takao Watanabe and Tomoaki Yamada, *Phys. Rev.*, **B38**(1989), 2910.
- [13] G. Nieva, S. Ghamaty, B. W. Lee, M. B. Maple and L. K. Schuller, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 1999.
- [14] A. Kebede, C. S. Lee, J. Schwegler, J. E. Crow, T. Mihalisin, G. H. Myer, R. E. Salomon, P. Schlottman, M. V. Kuric, S. H. Bloom and R. P. Guertin, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 4553.
- [15] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple and I. K. Schuler, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2516.
- [16] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, J. J. Phyne and J. A. Gotaas, *Physica C*, **166**(1990), 191.
- [17] J. S. Kang, J. W. Allen, Z. X. Shen, W. P. Eilis, J. J. Yeh, B. W. Lee, M. B. Maple, W. E. Spicer and I. Lindau, *J. Less-Common Met.*, **148**(1989), 121.
- [18] S. Horn, J. Cai, S. A. Shaheen, Y. Jeon, M. Croft, C. L. Chang and M. L. Den Boer, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 387.
- [19] J. Fink, N. Nucker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier and J. W. Allen, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 4823.
- [20] H. Lutgemeier, *J. Magn. Mat.*, **90—91**(1990), 633.

BOND VALENCE CHARACTER AND SUPERCONDUCTIVITY IN $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SYSTEM

ZHANG XIAO-JUN WANG JIN-SONG XU ZHU-AN ZHANG QI-RUI

Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027

(Received 29 December 1992)

ABSTRACT

Based on data of neutron diffraction measurements, the oxidation states in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ system are determined by bond valence sums (BVS) calculation. It is found that a close correlation between the BVS value of Cu(2) and superconducting critical temperature (T_c) exists. We believe that the increase of Pr content leads to the variation of charge distribution when the content of oxygen remains almost constant. At the same time, the BVS value of Cu(1) and Cu(2) decreases, while that of Y(Pr) increases, and the holes in CuO_2 plane are partly localized in Pr—O bond. The quenching of superconductivity by Pr ions is mainly attributed to this localization of the holes in CuO_2 plane by Pr ions.

PACC: 7470; 3340