

YBa₂Cu₃O₇ 超导体中空穴状态的 X 射线光电子能谱研究*

王楠林 谭明秋¹⁾ 赵展春 王劲松¹⁾ 沙 健
刘先明²⁾ 季明荣²⁾ 张其瑞¹⁾

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1990 年 8 月 9 日收到

对正交单相 YBa₂Cu₃O₇ 样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量. 明显观察到 Cu 的类高价状态. 讨论了 Cu_{2p} 和 O_{1s} 的 XPS 中各峰对应的电子状态, 认为由于过量的 O 而引入的额外空穴产生在 O_{2p} 轨道上. Cu 的类高价状态包含 Cu3d⁹L 和 Cu3d¹⁰L² 两种状态的组合.

PACC: 7470V; 7960; 7400

一、引 言

大量实验表明, 高 T_c 铜氧化物超导体是在绝缘体母体中掺杂进额外的载流子而得到的. 对于未掺杂的母体, 如 La₂CuO₄, YB₂Cu₃O₆, CuO₂ 平面中 Cu 的价态为 +2 价, 电子组态为 3d⁹, 因而在此平面中与 O_{2p} 结合的 Cu_{3d_{x²-y²}, 对称态上存在一个空穴. 按照单电子能带理论, 这应是一个导体 (电子能带计算表明, CuO₂ 面的 Pd σ 反键态导带为半满), 但实际上它们却是反铁磁的绝缘体. 这意味着必须考虑电子间的库仑关联, 一般认为存在 Mott-Hubbard 能隙. 通过用不同价态离子的部分替代或改变氧的化学计量, 使得在它们中掺杂进适当量的额外的空穴后, 它们经过绝缘体到金属的转变 (I-M 转变) 而成为超导体. 自然地, 人们就问道掺杂进的额外的空穴是在什么位置, 即是在 Cu 离子上还是在 O 离子上? 由于对体系的电子态的正确描写对认识超导电性的本质有着最基本的意义, 许多研究小组希望从电子能谱上寻找 Cu³⁺(3d⁸), 以判断引入的空穴是否在 Cu 离子上. 但是实验结果一般都否定 Cu3d⁸ 态的存在^[1-4]. 从 X 射线吸收^[5], 电子能量损失谱^[6]等进一步发现, 额外的空穴是在 O_{2p} 轨道上.}

XPS 是研究化合物中各元素的化学状态的一种重要手段. 用 XPS 研究超导体中元素的电子态性质已有大量报道. 但目前对 Cu_{2p} 尤其是 O_{1s} 的 XPS 中各结合能对应

国家自然科学基金与国家超导技术联合研究开发中心资助的课题.

1) 浙江大学物理系, 杭州, 310027.

2) 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026.

的峰的解释仍有很大差别。另外,这些峰与掺杂进的空穴之间的联系讨论得还很少。本文报道在正交单相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 XPS 中,观察到明显的 Cu 的类高价状态。讨论了 Cu_{2p} 和 O_{1s} 的 XPS 中各谱峰对应的电子状态,指出额外的空穴产生在与 Cu 配位结合的 O_{2p} 轨道上。Cu 的类高价状态对应于 $\text{Cu}3d^9\bar{L}$ 和 $\text{Cu}3d^{10}\bar{L}^2$ 两种状态的组合。结果明确反映出 Cu—O 之间的共价键结合性质。

二、实验方法

样品采用固相反应方法制备。将适当量的分析纯 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO 粉末按组分 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 配比称重,研磨后在 930°C 空气中预烧 24 h,再次研磨、压片,在 940°C 空气中烧结 24 h,降至 450°C 保温 6 h,然后缓慢随炉冷却至室温。

样品的超导电性由电阻和交流磁化率随温度变化关系的测量识别。利用日本 RIG-AKUD-Max-8A² 型转靶 X 射线衍射仪对样品进行结构分析。XPS 测量在 ESCALAB MKII 型光电子谱仪上进行。将样品表面在砂纸上磨掉一层,刮净,固定在样品架上,放入超高真空工作室。真空度为 1×10^{-9} mbar。所用靶为 $\text{MgK}_\alpha = 1253.6$ eV。在数据采集过程中特别注意消除掉样品上的荷电效应,以避免引起能量上的误差。

三、实验结果与讨论

1. 样品的结构与超导电性

粉末 X 射线衍射表明,所制备的样品为标准的 123 正交单相结构,其晶格参数为 $a = 3.810 \text{ \AA}$, $b = 3.876 \text{ \AA}$, $c = 11.65 \text{ \AA}$ 。交流磁化率测量表明样品在 90 K 呈现明显抗磁性。样品的零电阻温度也是 90 K。

2. Cu_{2p} 的 XPS 峰

对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导体,对 Y 和 Ba 的电子能谱的分歧较少,而矛盾主要集中在 Cu 和 O 的内能级谱图上。对于 Cu_{2p} 的 XPS,初期的报道一般都只观察到主峰在 933.4 eV 结合能处,整个谱图与 CuO 的 XPS 相似,即只观察到 Cu^{2+} 。但后来就不断有报道在高出 Cu_{2p} 的 XPS 主峰约 1eV,即 935.5 eV 处明显看到肩峰或存在峰值^[7,8],显然这是对应比 Cu^{2+} 更高价的结合,通过与 NaCuO_2 的 XPS^[7] 比较,而认为这是对应“ Cu^{3+} ”的峰。但能否把这种形式上的“ Cu^{3+} ”理解为 $3d^8$ 或包含有 $3d^8$,一般都持谨慎态度。在我们制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导样品中明显观察到这个峰,甚至其强度超过 933.4 eV 处的峰,结果示于图 1。作为比较,在图 1 中还画出 CuO 和 NaCuO_2 的 XPS^[7]。

可以同样认为由于 Cu 3d 轨道电子的库仑关联十分强,空穴的双占据十分困难。按照目前对 Cu^{2+} 化合物的 Cu_{2p} 的 XPS 认识^[9],在结合能为 933.4 eV 的主峰对应于终态 $3d^{10}\bar{L}$,这里 \bar{L} 为具有合适对称性的相邻 O_{2p} 轨道的空穴(相当于 $2p^5$),而在高出主峰约 8 eV 的 941—942 eV 处的卫星峰对应于终态 $3d^9$,它们对应于 Cu^{2+} 。当存在比 Cu^{2+} 更高价的结合时,在 Cu_{2p} 的 XPS 主峰及相应的卫星峰应向高结合能方向移

动。在图 1 中确实看到这种大约 1 eV 的移动, 尤其在主峰十分明显。可以认为它们并不对应 $3d^8$ 态, 而对应于相邻 Cu 和 O 位置的电荷转移, 即空穴是在 O_{2p} 轨道上。Michel 等人^[10] 从卫星峰与主峰的能量差别上指出在这种氧化物超导体上, Cu3d 轨道的电子库仑关联能 U_{dd} 约在 6 eV。按照从扩展的 Hubbard 模型出发作的一些理论估算^[11], d 轨道的电子库仑关联能 $U_{dd} \approx 8-10$ eV, 而相邻的 Cu 和 O 位置的电子库仑排斥能 $U_{pd} \approx 0-2$ eV。因而可以认为对应于 Cu_{2p} 的 XPS 主峰朝高结合能移动 1 eV 的峰, 即 934.5 eV 处为 $3d^{10}L^2$, 而在卫星峰增加 1 eV 对应的峰, 约 943 eV 处为 $3d^9L$ 。因而在超导样品中, 对应“ Cu^{3+} ”的不是 $3d^8$ 态, 而是 $3d^9L + 3d^{10}L_2$ 态, 即掺杂进的额外空穴产生在 O_{2p} 轨道。需注意的是, 这里排除掉 d^8 态与初期的 XPS 结果^[1-4] 是不同的, 初期的 Cu_{2p} 的 XPS 中根本没有观察到高出 Cu^{2+} 的峰, 而这里认为高价的 Cu 是由于在配位的 O_{2p} 上产生空穴所致, 从而与 X 射线吸收谱^[5] 和电子能量损失谱^[6] 的结果一致。事实上, 在形式价态为 Cu^{3+} 的化合物 NaCuO_2 中也未证实观察到 $3d^8$ 态^[12,13]。

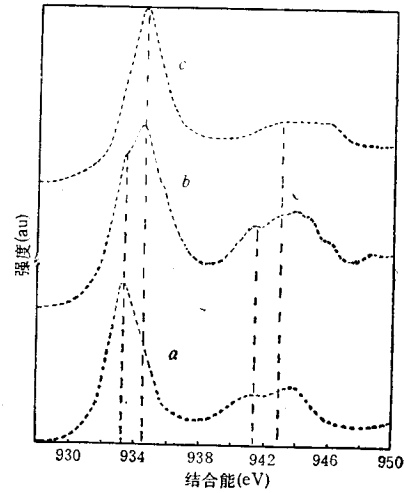


图 1 Cu_{2p} 的 XPS
a 为 CuO ; b 为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$;
c 为 NaCuO_2

3. O_{1s} 的 XPS 峰

在 O_{1s} 的 XPS 中, 一般都观察到在结合能为 529 eV 和 531 eV 附近有两个峰。目前对这两个峰存在较大分歧。多数作者认为 529 eV 处的峰反映了超导体本身的性质, 而 531 eV 的峰为表面污染或吸附其它含氧化合物(如 OH^- , CO , CO_2 等)所产生的^[1,2,14], 他

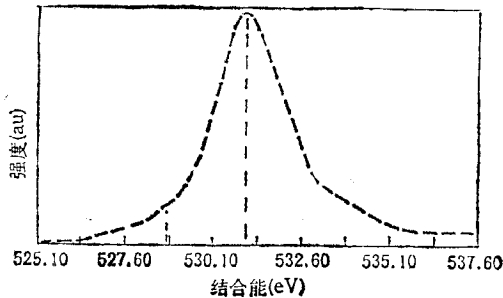


图 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 O_{1s} 的 XPS

们的依据是样品在空气中时间越长, 此峰也越明显。而另一些作者则认为 O_{1s} 的 XPS 中的两个结合能分别对应于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导体晶体结构中不同位置的 O, 如低结合能 529 eV 处来自于 Ba—O 键的 O, 而高结合能来自 Cu—O 键的, 等等^[15,16]。在我们制备的样品中观察到表面被磨掉一层后, 其 531 eV 处的峰很强, 而 529 eV 处的峰很弱, 结果示于图 2。但我们既不同意高结合能 531 eV 的峰完全是由表面吸附和污染所产生的, 也不同意两个结合能分别对应结构中不同位置的 O 的观点。而认为既然已经在 Cu_{2p} 的 XPS 中观察到 O_{2p} 存在空穴, 也就应该直接在 Cu_{2p} 的 XPS 中看到这个氧空穴。因此低结合能 529 eV 处的峰对应于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中 O^{2-} 结合, 即 $\text{Cu}3d^9\text{O}_{2p}^6$ 状态, 而在高结合能 531 eV 处的峰相当于在与 Cu3d 结合的 O_{2p} 轨道存在一个空穴, 即 $\text{Cu}3d^9L$ (或 $\text{Cu}3d^9$

O_{2p}) 状态。

这里,高结合能的峰不能完全由样品表面的吸附和污染来解释,除了应该在高结合能方向观察到对应 $Cu3d^9L$ (即 O^{1-}) 状态外,我们在用同样方法制备的用 Pr 部分取代 Y 的 $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ 正交单相样品中发现,随 Pr 取代量的增加,这个高结合能峰朝低能端方向系统地移动近 0.5 eV,这可理解为是由于 Pr 存在 +4 价状态, Pr^{4+} 比 Y^{3+} 多提供一个电子,由于 O_{2p} 空穴填充, O 原子周围电子增多所引起的。详细结果将另文讨论。显然如果是完全由污染引起,就不应该观察到这个峰的系统漂移。

另外,如果认为两个结合能是对应晶体结构中不同位置的 O, 则很难解释由于 $YBa_2Cu_3O_7$ 中存在过量的 O 而导致的额外的空穴产生在什么地方,也难与 Cu_{2p} 的 XPS 自治。

4. Cu-O 电子态的关联

从对上述结果的分析,可以看出, Cu-O 电子态是联系在一起的。在 Cu_{2p} 和 O_{1s} 的 XPS 中均观察到空穴是产生在 O_{2p} 轨道,且是 $3d^9L$ 和 $3d^{10}L^2$ 的组合,并由此对应 Cu 的类高价状态。实验结果显然并不表明 Cu 刚好是 +2 价, O 刚好是 -1 价,而实际上反映了对 $YBa_2Cu_3O_7$ 晶体结构中 Cu-O 之间的共价键结合性质。可以认为一定量的这种类高价的 Cu (即 $3d^9L + 3d^{10}L^2$) 是超导电性存在所必须具备的可迁移的载流子的体现,是超导电性存在的必要条件。而描述超导体中的载流子状态时,应把 $Cu3d_{x^2-y^2}O_{2p\sigma}$ 杂化态作为整体看待。这里,一个值得进一步思考的问题是,为什么在许多报道的 XPS 实验中,观察不到或只能观察到较弱的高出 Cu^{2+} 结合能的峰,而我们的样品却如此之明显。仅从样品的均匀性和测试 XPS 时制备试样不同似乎是不足以解释这个现象。

- [1] N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert *et al.*, *Z. Phys.*, **B67**(1987), 9.
- [2] P. Steiner, N. Kinsinger, J. Sander, B. Siegart *et al.*, *Z. Phys.*, **B67**(1987), 19.
- [3] P. Steiner, S. Hufner, V. Kinsinger, I. Sander *et al.*, *Z. Phys.*, **B67**(1987), 497.
- [4] D. Van der Marel, J. Van Elp, G. A. Sawatzky and D. Heitmann, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5136.
- [5] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh and M. Suenaga, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 7187; **B36**(1987), 5263.
- [6] N. Nücker, J. Fink, J. C. Fuggle, P. J. Durham and W. M. Temmerman, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 5158.
- [7] P. Steiner, S. Hüfer, V. Kinsinger, I. Sander *et al.*, *Z. Phys.*, **B69**(1988), 449.
- [8] A. Balzarotti, M. Decrescenzi, N. Motta F. Patilla and A. Sgarlata, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6461.
- [9] G. Van der Laan, C. Westra, C. Hass and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 4369.
- [10] E. G. Michel, J. Alvarez, M. C. Asensio R. Miranda *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5146.
- [11] A. K. McMahan, R. M. Martin, S. Satpathy *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 6650.
- [12] D. D. Sarma, O. Strebler, C. T. Simmons *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 9784.
- [13] J. C. Fuggle, J. Fink and N. Nöcker, Proc. High T_c Superc. Conf., Trieste, July (1988) ed. YU Lu *et al.*, Publ. World Scientific Singapore.
- [14] S. Myhra, J. C. Riviere, A. M. Stewart and P. C. Healy, *Z. Phys.*, **B72**(1988), 413.
- [15] S. Kohiki, T. Hamada and T. Wada, *Phys. Rev.*, **B36**(87), 12290.
- [16] H. Ibara, M. Hirabayashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L460.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY ON THE HOLE STATES IN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ SUPERCONDUCTOR

Wang Nan-lin Tan Ming-qiu¹⁾ Zhao Zhan-chun Wang Jing-song¹⁾ Sha Jian
Liu Xian-ming²⁾ Ji Ming-rong²⁾ Zhang Qi-rui¹⁾

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 9 August 1990)

ABSTRACT

XPS measurements have been performed on the orthogonal single phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor. The higher valence-like state of Cu is observed clearly. The electronic states corresponding to the peaks in Cu_{2p} and O_{1s} XPS are discussed. It is suggested that the extra holes due to the excess oxygen are created on the O_{2p} orbit. The higher valence-like state of Cu corresponds to the combination of $\text{Cu}_{3d} 9\bar{L}$ and $\text{Cu}_{3d} 10\bar{L}^3$ states.

PACC: 7470V; 7960; 7400

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

2) Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026.