

PrBa₂Cu₃O₇ 鐳鋇銅氧化物系統之異常反鐵磁序及物理性質

林炳南, 徐永源, 古煥球

國立清華大學物理系

E-mail: d863351@oz.nthu.edu.tw

1. 前言

PrBa₂Cu₃O₇ 是一個具有異常高鐳(Pr)反鐵磁序(antiferromagnetic order)溫度的 Mott 絕緣體(Mott insulator)[1,2]。T_N(Pr)值高達 19 K 是由於在 PrO₈ 籠中 Pr 的 4f 軌道和 O 的 2p 軌道有很強的軌道雜化[3]。一般認為 PrBa₂Cu₃O₇ 沒有超導是因為電洞局域化(hole localization)而形成 Pr(IV)局域電洞態(localized hole state)所導致的, 雖然在某些 PrBa₂Cu₃O₇ 單晶發現超導, 但此超導的報導非常有爭議性[4]。

Pr 在 PrBa₂Cu₃O₇ 的氧化態(oxidation state)有 Pr(III)和 Pr(IV)兩種氧化態, 其中 Pr(III)的電子組態為 4f³, 而 Pr(IV)電子組態是由 4f¹ 和 4f²L̲ (L̲ 是氧配位離子中一個電洞)所組成, 我們可以利用 Pr L₃-edge X 光吸收邊緣結構(X-ray absorption near-edge structure, XANES)能譜來研究 Pr 價數。同時, 我們也可用 Cu K-edge XANES 去了解因為電洞增加而引起之銅價數改變。

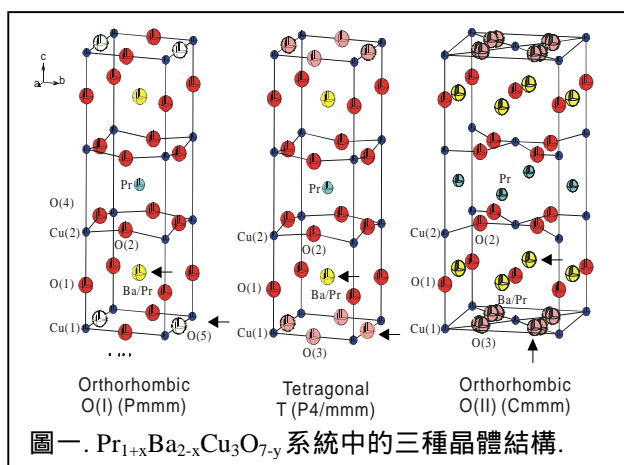
2. 晶體結構

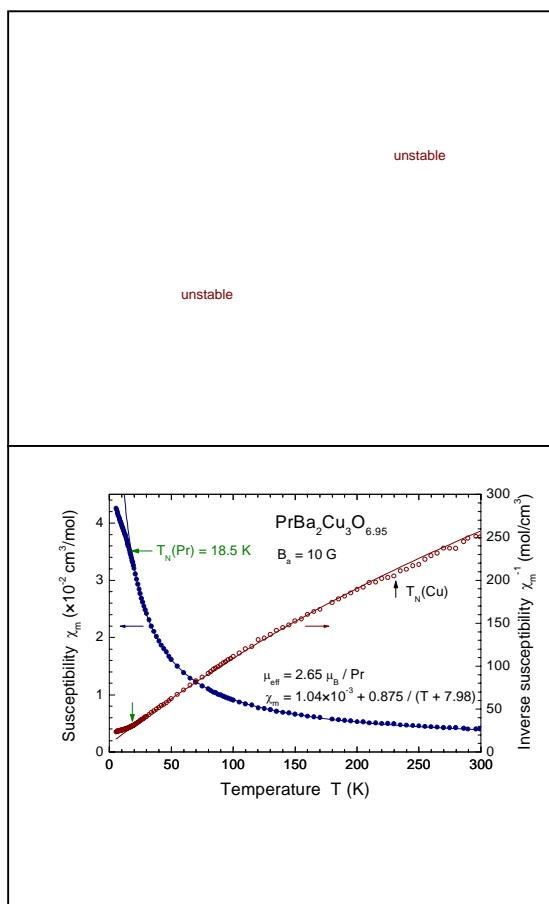
在晶體結構方面(見圖一), 隨著 Pr 取代鋇(Ba)位置和氧含量的改變, Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} 系統結構有兩次轉變[5-7], 從正交晶格結構 O(I) (空間群 Pmmm), 到四角結構 T (P4/mmm), 再到另一種正交結構 O(II) (Cmmm)。O(I) 結構是個典型的 YBa₂Cu₃O₇ 結構, 在銅氧平面上之 b 軸形成銅氧鏈

(Cu-O chain), 並且隨著 Pr 的增加, Pr 會佔據部份 Ba 的位置。在 T 結構中, 氧平均分佈在銅氧平面上而有較高的對稱性。O(II) 結構則類似 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 結構, 其空間群同為 Cmmm。

3. 相圖及磁性

我們的實驗中知道 Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} 系統之相圖[6]。在圖二中, 可以看到 Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} 三個不同晶體結構的分佈區域, 同時在也可以看到 Pr 反鐵磁溫度 T_N(Pr)的變化情形。圖三顯示一個典型的磁化率對溫度變化圖, 在低溫時實驗值和 Curie-Weiss 定律理論值的分叉點上即為 T_N(Pr)。相圖中, T_N(Pr)值的大小分別以不同顏色和形狀來表示。圖上箭號顯示 T_N(Pr)值下降的趨勢, 從圖上我們可以明顯的看到在 O(I)結構區域中有著較高的 T_N(Pr)值。





在相圖中，我們特別選了兩個系列樣本進行研究(圖二)。I 是 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 氧含量變化系統，II 是 Pr 取代/高氧含量 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統。氧含量的決定是由碘滴定(iodometric titration)方法測量。氧含量的精確度為小數點兩位。X 光吸收光譜實驗是在新竹同步輻射中心的 BL17C/wiggler C 光束線(能量範圍 4-15 keV)進行。銅 K-edge 吸收光譜是電子從 1s 軌道跳躍到 4p 狀態的光子吸收，而 Pr L_3 -edge 的吸收光譜是電子從 $2p_{3/2}$ 軌道跳躍到 5d 狀態的光子吸收。所有光譜都是在室溫、穿透模式下量測。

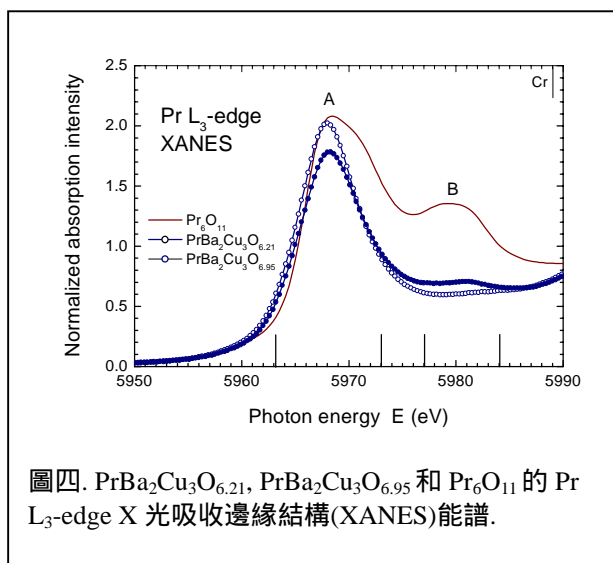
在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統中，隨著氧含量的變化，結構轉變發生在氧含量 $7-y$ 約為 6.5 的時候。在四角結構(T)中， $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 的銅氧平面上並沒有任

何氧佔據，是一個沒有電洞的絕緣體，在此絕緣體中，銅平面的銅的價數為 1 價，在其它銅氧雙層(CuO_2 bi-layer)上的銅價數為 2 價，在 PrO_8 cage 裡的 Pr 價數為 3 價。隨著氧的加入，氧逐漸且平均地分佈在銅氧平面上。在正交結構(O(I))中， $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ，多的氧幾乎全填在 O(3)位置而形成銅氧鏈(見圖一)。

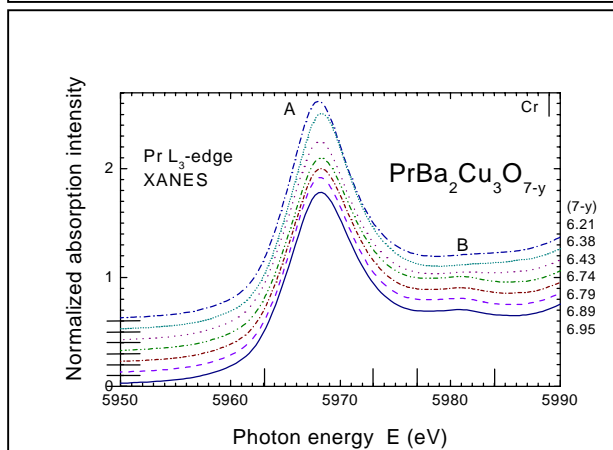
4. X 光吸收光譜邊緣結構能譜

從 Pr L_3 -edge X 光吸收光譜邊緣結構(XANES)中，我們得到 Pr 氧化態的資訊。從圖四中參考樣本 Pr_6O_{11} 的能譜看到的兩個吸收峰(A 和 B)可以反映 Pr 的氧化態，Pr(III)氧化態(電子組態為 $4f^2$)會反映在 A 峰；而 Pr(IV)氧化態則會同時反映在 A 峰($4f^2\bar{L}$)和 B 峰($4f^1$)上。在低氧含量樣本 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.21}$ 中幾乎沒看到 B 峰的出現，可以知道在此樣本中 Pr 價數非常接近 3 價，而高氧含量樣本 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 吸收光譜在 A 峰的降低和 B 峰的升高同時說明著 Pr 價數的增加。圖五是 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統中，不同氧含量樣本的吸收光譜圖。隨著氧含量的增加，B 峰相對強度逐漸增加，說明 Pr 價數隨著氧含量增加而增加。經過 Pr(III)和 Pr(IV)的比例分析可得到 Pr 的價數。

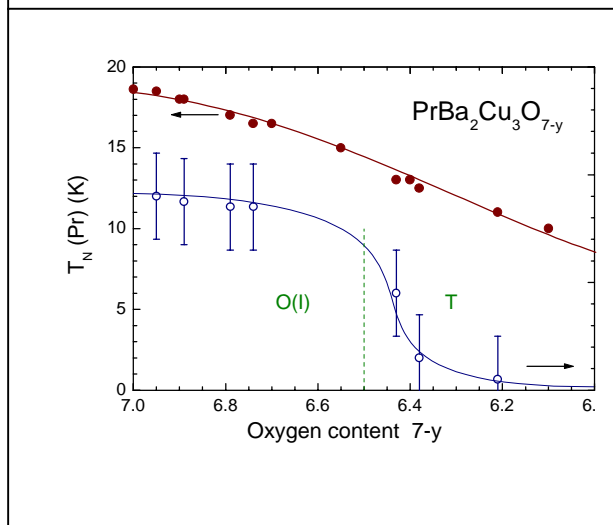
在圖六中， $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統 Pr 價數由低氧含量的 3 價增加到高氧含量時的 3.18 價，隨著晶體結構變化，中間有一個較快的價數增加。同時隨著氧含量增加， $T_N(\text{Pr})$ 也因有較強的 Pr-O 軌道雜化而升高。



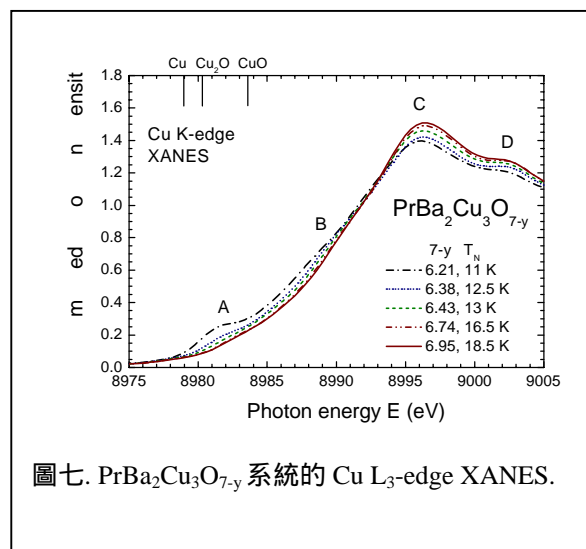
圖四. PrBa₂Cu₃O_{6.21}, PrBa₂Cu₃O_{6.95} 和 Pr₆O₁₁ 的 Pr L₃-edge X 光吸收邊緣結構(XANES)能譜.



圖五. PrBa₂Cu₃O_{7-y} 系統的 Pr L₃-edge XANES.



在銅 K-edge XANES (圖七)中, A、B、C、D 等吸收峰也同樣地都反映著銅的氧化態, 例如 A 反映著銅(I)(3d¹⁰)和銅(II)(3d¹⁰), B 反映著銅(II)(3d⁹)的電子組態。在 PrBa₂Cu₃O_{7-y} 系統中不同氧含量樣本的銅吸收光譜圖, 隨著氧含量增加, A 和 B 的強度逐漸減少, 說明著銅平均價數的增加。



圖七. PrBa₂Cu₃O_{7-y} 系統的 Cu L₃-edge XANES.

由以上結果, 可得知電洞加入和電洞分佈的關聯。電洞最初在銅氧平面上, 隨著電洞加入, 銅氧平面上的銅逐漸從 1 價變為 2 價。隨著氧含量的繼續增加, 電洞會逐漸移到銅氧雙層平面而且侷域在 PrO₈ cage 裡, 使得 Pr 價數大於 3 價且銅平均價數也大於 2 價。

同樣地, 在 Pr 取代/高氧含量 Pr_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} 系統的 Pr L₃-edge XANES(見圖八)也反映出 Pr 的氧化態。從圖可知, 越多 Pr 取代的樣本, B 峰強度越低, 代表 Pr 價數越低。以上的結果(圖九)指出, 隨著 Pr 的取代, 有兩次結構的轉換, 且 T_N(Pr) 和 Pr 價數隨著 Pr 取代銀位都逐漸降低。

5. 結論

在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統中, Pr 價數在接近結構轉換時會發生急劇地增加, 這是因為結構轉換伴隨著在銅氧平面氧分佈變化的影響, Pr 價數和銅價數的變化顯示出加入的電洞會逐漸移到銅氧雙層平面且侷域在 PrO_8 籠裡。

在 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 中, Pr 價數達最高值 3.18, 並且具有最高的 $T_N(\text{Pr}) = 19 \text{ K}$, 顯示出強的電洞侷域化和 Pr 氧軌道雜化。在 Pr 取代、高氧含量 $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系統中, Pr 價數從 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ 的 3.18 漸減到 $\text{Pr}_2\text{BaCu}_3\text{O}_{7.27}$ 的 3 價。

參考資料

- [1]. L. Soderholm et al., Nature **328**, 604 (1987).
- [2]. A. Kebede et al., Phys. Rev. B **40**, 4453 (1989).
- [3]. R. Fehrenbacher and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **70**, 3471 (1993)
- [4]. Z. Zou et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 1074 (1998).
- [5]. H. M. Luo et al., Phys. Rev. B **61**, 14825 (2000).
- [6]. H. C. Ku, Y. Y. Hsu, and B. N. Lin, J. Phys. Chem. Solids **62**, 1819 (2001).
- [7]. H. C. Ku, B. N. Lin, Y. X. Lin, and Y. Y. Hsu, J. Appl. Phys. **91**, 7128 (2002).

