超导相 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 的制备与结构研究

唐有祺 林炳雄 张嫣静 刘振义
郑香苗 吴念祖 邵美成*
(北京大学物理化学研究所)
李传义 陈凯旋 李建中
(北京大学物理系)

摘 要

本文按计量式 $Y_{0.334}Ba_{0.660}CuO_{3-y}$ 制备和得到了题目超导物相的样品. 实验中使用柠檬酸为复合剂显著改善了金属氧化物的分散性和超导物相的均匀性. 我们发现制备所得样品中,偏离四方晶格愈甚者,其超导性能愈佳.

由 X 射线粉晶衍射数据测定了晶体结构,确认了金属离子的化学计量比和给出了氧原子的位置. 正交或假四方晶胞的晶胞参数为 $a = 3.893$, $b = 3.813$ 和 $c = 11.867$ Å. 晶胞由铜原子占据顶点位置的三个钙钛矿型立方体所组成,二个钡原子居于上层和底层的两个体心位置,而钇原子则占据居中立方体的体心位置. 氧原子均占据诸立方体的棱心位置,但 001/2 处为空位,而 01/20 处的空位则导致晶格对称性由四方畸变为正交,这一畸变对超导相有深远的影响. 钇和钡原子的配位多面体系由立方-八面体所派生的八配位和十配位的多面体,两者分别与移去晶胞中 001/2 和 01/20 处的氧原子后的氧多面体相对应. 根据键价理论,以 Y—O, Ba—O 和 Cu—O 键长为基础,我们合理地论述了,即使在 001/2 及 01/20 处氧缺位的情况下,1/200 处氧原子的占有率亦将低于 1,与晶胞对应的该物相化学式为 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$, $0.2 < d < 0.4$. $7-d$ 值大于 6.5 意味着晶胞中顶点位置 000 处容纳有一定成分的 Cu(III) 或在 1/200 处含有一定量的 O^- 离子.

关键词: 超导相, $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 的制备,晶体结构,含钇钡铜的氧化物

我们着意在 Y-Ba-Cu-O 四元体系[1]中制备一种均匀超导相;这个具体目标有两层意义. 首先,此类样品的制备将推动该四元体系作为高温超导材料源的开发研究. 其次,可靠的结构研究也有赖于合宜的样品. 若认为此类新型材料的超导机制迄今尚未明朗的话,结构信息及其剖析需要先行是一个前提.

本文 1987 年 8 月 25 日收到, 1988 年 4 月 29 日收到修改稿.
* 通讯联系人.

一、样品制备

前期先进行了窄化金属离子化学计量化的研究. 最终，我们制得了按下列化学式中 x 值略有浮动的三个对照样品

$$Y_xBa_{1-x}CuO_{3-y},\ x = 0.400,\ 0.350,\ 0.334.$$

为保证制得尽可能"洁净"和均匀的样品，我们使用了纯度很高的氧化物，并通过有效测试监控制备过程中样品的均匀性. 采用文献[2]的制备方法，使我们得以获取高分散的氧化物体系. 制备中，我们以柠檬酸为复合剂，得到了含各种必要金属离子、具完善均匀性的无定形混合物. 这种无定形混合物是通过热分解制备高分散氧化物的前体.

实验操作 在蒸发皿中加入已称量的 Y_2O_3 与 65% 硝酸，加热蒸发至溶解，然后加入计量的硝酸钡与硝酸铜. 金属离子的计量比由 x 值加以控制. 柠檬酸与金属离子的摩尔配比为 1:1，配制时加适量蒸馏水，得到含柠檬酸与 Y^{3+}，Ba^{2+} 和 Cu^{2+} 生成络离子的透明均匀溶液. 加热蒸发溶液至足够粘稠，然后通过热分解得到具一定金属计量比的 Y-Ba-Cu-O 高分散的膨松粉末. 在马弗炉中于 400℃ 恒温煅烧粉末 3h 以除去残存硝酸. 将粉末加压成片. 在空气中将对照样 A，B，C 的压片分别加热至 920℃(A)，930℃(B，C) 并恒温各 2(A，B) 或 3(C) h. 然后降温并恒温于 870℃(A) 或 880℃(B，C) 各 10h，再以自然冷却将压片降至室温. 诸压片的堆积密度在 3.4—3.9g/cm³ 的范围.

均匀性检测与化学式 X粉晶衍射图显示与 $x = 0.334$ 值对应者为：极纯的单一物相而杂质物相随 x 值的上升而递增. 但，即使在 $x = 0.400$ 的样品中杂质量仍未超过 5%. 据此，我们可将超导物相的化学式表达如下:

$$YBa_2Cu_3O_{7-d}.$$

在阐明晶体结构的基础上，我们在后面还将进一步讨论并将 d 值的范围加以确定.

二、结构表征鉴定

我们现可集中讨论按前述操作制备的样品 A，B，C 的表征鉴定问题. 三者的金属离子化学计量比均相应于 $x = 0.334$. 但最高处理温度 A 样是 920℃，B 及 C 样是 930℃. 诸样制备中的热处理条件汇总于表 1.

表 1 样品制备中的热处理条件

样品	最高温度 (℃)	处理时间 (h)	降温后热处理	
			温度(℃)	时间 (h)
A	920	2	870	10
B	930	3	880	10
C	930	3	880	10

我们将看到，热处理的最高温度是至关重要的.

超导性能 三个样品的超导性质测试是在北京大学固体物理研究所进行的，其结果如表 2 所示.

表 2　样品的超导性质

样　品	$Tc(R=0)$	Meissner 效应
A	81K	4.5%
B	91K	28.9%
C	93K	67.3%

样品最高处理温度仅差 10℃ 即造成如表 2 所示这般超导性质显著的差异是颇令人费解的. 在一定意义上，920—930℃ 的温度范围已呈现出具有临界性. 样品 B 的超导性能已达到与当前发表论文中优质成果可相比较的水平，而样品 C 看来则可能是迄今（作者执笔时）Y-Ba-Cu-O 四元系中获得超导相的最佳条件. 经北京原子能研究所对 C 样状态导生的声子密

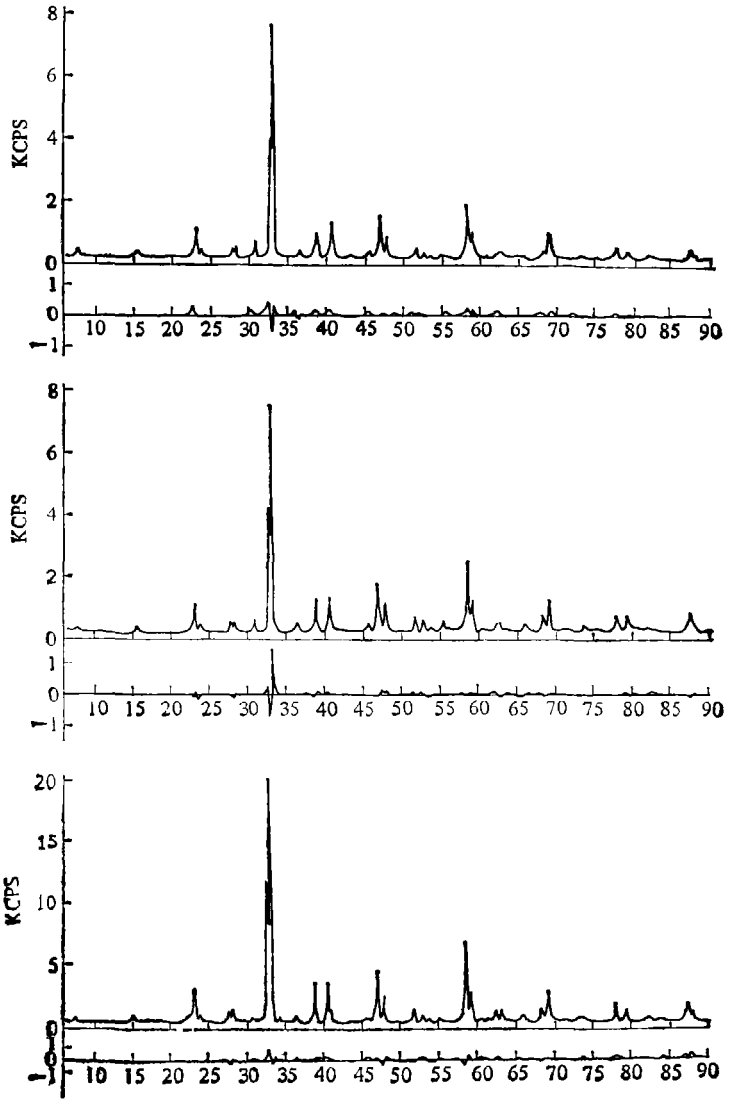


图 1　样品 A, B, C 的 X 射线粉末衍射图

度测试业已得到了确切、肯定的结果[3].

晶相的正交性畸变 在早期的研究中，我们早已注意到超导性能与X衍射图上最高峰裂分现象间的关联. 实际上我们一直将此现象作为监控制备工作中一个具指南性的信息. 结构研究开始不久，我们已发现样品 A, B, C 均属正交晶格，它的二个副轴长度 a 与 b 仅稍有差别. 与样品 A, B, C 相应的副轴长的差值 $(a-b)$ 分别为 0.053, 0.063 与 0.080. 它们的衍射图如图 1 所示. 图中最高峰与衍射 103, 013 及 110 有关. 高峰的裂分与 a, b 间差值关联，乃是晶体正交性畸变量的一个量度.

Y-Ba-Cu-O 体系中的这一超导相似既与晶系由四方转化为正交从而导致二个副轴的歧化有联系，又与超导性能的变化有关联，而超导性能的恶化似与晶系的四方成分相关.

最近我们摄取了C样在 80K 和 700℃ 附近的X射线衍射图. 当温度降至 80K 以下时，从衍射图上未发现晶格有可觉察的变化. 但当温度上升至 700℃ 以上时，发生了由正交晶格转化为四方晶格的变化，晶胞参数测得为 $a = b = 3.898(1)$ Å, $c = 11.939(1)$ Å. 晶格的变化是可逆的.

三、晶 体 结 构

A, B, C 样品的X射线粉晶衍射强度数据用理学 D/max 型具旋转阳极的X射线衍射系统在 $6° \leqslant 2\theta \leqslant 140°$ 的范围内以 CuKα 特征射线进行收集. 操作管压、管流相应分为: 40 kV, 200mA，阶梯扫描宽度为 0.05°，计数时间为 10s.

基于我们的样品是足够均匀的，在具假四方对称性的正交晶格的基础上，对粉晶衍射图的指标化不甚困难. 经精修后所得三种样品的晶胞参数列于表 3 中.

表 3 晶胞参数

样 品	a(Å)	b(Å)	c(Å)
A	3.877(1)	3.824(2)	11.690(3)
B	3.886(1)	3.823(1)	11.681(3)
C	3.893(1)	3.813(1)	11.687(3)

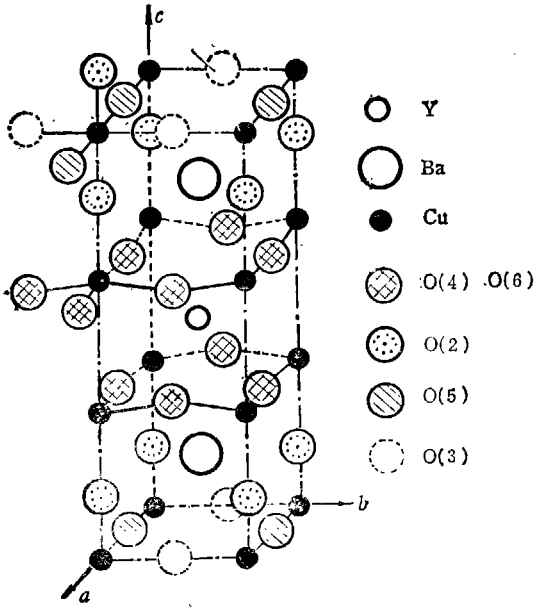


图 2 假四方晶胞

这一物相的晶格与钙钛矿型结构是密切相关的. 其 c 轴长约为其 a, b 轴长的三倍.

我们以三层立方钙钛矿框架的试用结构模型为基础，通过精修得到了归属正交晶系空间群 D_{2h}^1-$Pmmm$ 的晶体结构如图 2 所示. 图中晶胞 0, 1/2, 0 处的虚线圆球处系正交晶胞中的空位位置.

结构参数 结构参数进一步用 Rietveld 峰形分析技术进行精修. 所得三个样品的吻合品质因子在表 4 中给出. 精修后所给出四组金属原子，即 Y, Ba, Cu(1), Cu(2) 和四组氧原子的分数坐标 x, y, z 值和各向

表 4　吻合品质因子 Goodness-of-fit factors

	$R_{\|F\|}$	$R_{\|F\|^2}$	R_p	R_{wp}
A	0.078	0.083	0.153	0.180
B	0.072	0.092	0.168	0.194
C	0.083	0.089	0.132	0.124

表 5　样品 A, B, C 的诸原子结构参数

	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(2)	O(4)	O(5)	O(6)
A								
x	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500
y	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000
z	0.500	0.185	0.000	0.358	0.159	0.378	0.000	0.376
β	0.20	0.70	1.00	0.95	2.20	0.30	0.80	0.20
B								
x	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500
y	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000
z	0.500	0.188	0.000	0.360	0.158	0.376	0.000	0.376
β	0.21	0.61	0.90	0.95	1.90	0.80	0.90	0.80
C								
x	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.000	0.500	0.500
y	0.500	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500	0.000	0.000
z	0.500	0.185	0.000	0.361	0.155	0.381	0.000	0.381
β	0.65	0.85	0.91	0.71	2.50	0.31	0.80	0.41

表 6　化学键长（Å）

键 Bond	键长 Lengths		
	A	B	C
Y—O(4)	2.407(3)	2.426(4)	2.396(3)
Y—O(6)	2.403(3)	2.393(4)	2.361(3)
Ba—O(2)	2.741(2)	2.748(2)	2.747(2)
Ba—O(4)	2.973(4)	2.931(6)	3.003(5)
Ba—O(5)	2.888(2)	2.910(4)	2.881(3)
Ba—O(6)	2.933(4)	2.913(6)	2.981(5)
Cu(1)—O(2)	1.853(18)	1.846(16)	1.812(16)
Cu(1)—O(5)	1.939(1)	1.943(1)	1.947(1)
Cu(2)—O(2)	2.334(18)	2.360(17)	2.403(17)
Cu(2)—O(4)	1.926(1)	1.920(1)	1.921(1)
Cu(2)—O(6)	1.949(1)	1.952(1)	1.961(1)

同性热参数 B_{iso} 或 β(Å^2) 的相应数值则列于表 5.

化学键长 由表 5 原子分数坐标可导出金属与氧原子间的 M—O 键键长. 众所周知，一个原子形成的各个键的键长是该原子的一种表征，因而键长数据是很有意义的信息.

表 6 中给出三个样品的键长(Å)数据.

四、晶体结构的描述

晶体的假四方晶胞由铜原子占据顶点位置的三个钙钛矿型立方体所组成，二个钡原子居于上层和底层两个立方体的体心位置，而居中的立方体心位置则由钇原子所占据. 诸氧原子坐落在立方体的棱心位置，但并未全部占满. 0 $\frac{1}{2}$ 0 处氧的缺位使晶体丧失四方对称性，这一情况对超导相的结构与性能有深远的影响.

图 3 示出由晶体中立方棱心位置处氧原子所组成的钇配位多面体(图中)、钡配位多面体(图左)与立方-八面体(图右)的关联. 钙钛矿中，氧原子占满立方体全部 12 个棱心位置即形成人所熟知的立方-八面体 (Cuboctahedron). 若移去此中 4 个赤(道)平(面)配位氧原子则得 Y 所占据的准四方柱多面体. 若将立方-八面体中与 0 $\frac{1}{2}$ 0 处对应的两个配位氧原子移去，则得不常见的十配位"提兜"式的 Ba 的配位多面体.

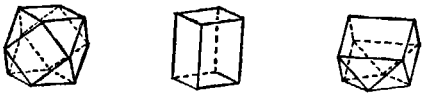


图 3 与立方-八面体关联的 Y 和 Ba 的配位多面体

每个假四方晶胞中，按主轴 c 依次排列的原子数可表示如下:

$$Cu_{\frac{1}{2}}O_{\frac{1}{2}}BaOCuO_2YO_2CuOBaO_{\frac{1}{2}}Cu_{\frac{1}{2}}$$

其对应的化学计量式为 $YBa_2Cu_3O_7$. 基于金属离子间的化学计量比是完全确定的，氧的含量还是个有待深入研究的问题. 在用衍射法进行结构精修过程中业已显示 O(2), O(5) 位置处的氧原子可能存在部分缺位而导致原子占有率小于 1 的情况. 当然，对这类问题，衍射法就显得难于胜任了.

五、键价理论给出阐明晶体结构的线索

不同方法制备的这种超导相的结构用 X 射线衍射法和中子衍射法进行测定的结果为我们提供了关于原子坐标以及原子间距的可靠信息. 这正是衍射法的优势所在. 虽然这样，试问晶体结构所导出的信息究竟能有何作用?

对结构化学来说，键长是极有价值的数据. 在原子间距的基础上化学得以建立关于原子成键的理论. 此中，由 Pauling 电价规则[4]发展而来的键价理论[5]极有助于深化对本论文这一类晶体结构信息的理解. 在键价理论中，原子所具有的特定的价是一种原子成键能力的量度，而键价则可由下列给出的指数公式算出:

$$S = (R/R_0)^{-N}$$

式中R是键长，而 R_0 和N是特定键的特征常数．每个原子所键连的诸键的键价之和等于该原子的价．原子的价既可用于检验结构测定的正确性，又可用于阐明结构及鉴别原子种类、价态、占有率等．

实验原子价　根据上述指数公式和诸 M—O 键的特征结构参数

	Y	Ba	Cu
R_0(Å)	2.070	2.297	1.718
N	7.0	7.0	6.0

可导出表 7 所示的超导相中 Y，Ba，Cu 的原子价实验值．

表 7　$YBa_2Cu_3O_{7-d}$ 中的实验原子价

	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(2)	O(4)	O(5)	O(6)
A	2.800	2.253	2.238	2.105	1.995	2.032	1.773	2.004
B	2.767	2.265	2.255	2.105	1.939	2.048	1.719	2.034
C	3.030	2.182	2.397	2.061	2.003	2.048	1.763	2.023
D*	3.012	2.152	2.464	2.025	2.015	2.025	1.742	2.015
E**	2.870	2.223	2.239	2.075	1.969	2.009	1.779	1.927
F***	2.868	2.237	2.258	2.077	1.985	2.012	1.788	1.986

* Lepage, Y.et al. *Physical Review*, 待发表.
** Beno, M.A.et al., *Appl. Phys.*, 待发表.
*** Capponi, J.J.et al., *Europhysics*, 待发表.

表 7 的数据显示 Y，Cu(2)，O(2)，O(4)，O(6) 的价呈正常值，即 Y，Cu，O 相应为 3，2 和 2 价，此中肯定 Cu(2) 具正常价态 Cu(II) 是重要的；另一方面，Ba 和 Cu(1) 的价显著偏高而 O(5) 的价则显著偏低．我们注意到，Ba 与 Cu(1) 均与 O(5) 键连．这三种原子的价态异常强烈预示着 O(5) 位置处的氧原子或为部分占有的 $O^{=}$ 或为负一价氧 O^{-}，或两者兼而有之．

显然，若 Cu(1) 和 O(5) 均呈正常二价，则化学式当为 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 而 O(5) 的占有率只有 0.5．在前述键价计算中实际上是以 $YBa_2Cu_3O_7$ 化学式为前提的，这不言而喻已将 O(5) 占有率取为1，而隐含着 Cu(1) 呈三价或 O(5) 呈负一价的成分．这正是与表 7 中三种原子价态异常相联系症结问题所在．

氧含量　表 7 中 Ba 和 Cu(1) 的原子价偏高和 O(5) 的原子价偏低都一致地反映了需将 O(5) 占有率由 1 调低的必要性．但 O(5) 占有率过低在化学上也可预见是不合理的，因它将导致结构过分的不稳定．表 8 示出了按 O(5) 不同占有率G值算出 6 个样品 Ba 和 Cu(1) 原子价的对照数据．

由表 8 结果可看出，O(5) 占有率取 0.7 ± 0.1 的范围是合理的．这一范围与下列总化学式相对应

$$YBa_2Cu_3O_{7-d},\ 0.2 < d < 0.4$$

O(5) 占有率超过 0.5 的部分将与 Cu(1) 位置引入部分 Cu(III) 或 O(5) 位置引入部分 O^{-} 亚稳价态离子相关联．

表 8 O(5) 取不同 G 值所得 Ba 和 Cu(1) 的价
(G = 1.00(1), 0.80 (2), 0.70 (3), 0.60 (4))

		A	B	C	D*	E**	F***
Ba	(1)	2.253	2.265	2.182	2.152	2.223	2.237
	(2)	2.173	2.189	2.100	2.078	2.141	2.169
	(3)	2.131	2.151	2.060	2.041	2.100	2.135
	(4)	2.092	2.113	2.019	2.004	2.059	2.101
Cu(1)	(1)	2.238	2.255	2.397	2.464	2.239	2.258
	(2)	2.044	2.064	2.208	2.264	2.048	2.066
	(3)	1.948	1.968	2.114	2.163	1.952	1.972
	(4)	1.851	1.873	2.009	2.063	1.857	1.875

*, **, *** 同表 7.

六、假四方对称性

具假四方对称性是题目超导物相的重要特征之一. 结构由三层钙钛矿型的立方单位叠合组成,但此中没有足够的氧原子,以致连一套 $\frac{1}{2}$ 00 或 0 $\frac{1}{2}$ 0 位置亦不能填满. 对这两套棱心位置来说,氧原子可能作等占有率的无序分布(导致四方晶格),或只偏占二套中的一套位置(正交晶格). 我们所制备的超导相中 O(5) 就只占据 $\frac{1}{2}$ 00 位置. 看来,两套位置在结构上的分化有其能力学上的原因,这可能与 Ba 和 Cu(1) 原子成键的需要相关. 基于热力学的原理,此相的生成也要求有足够低的温度. 前已提及,实验表明,温度升高至 700℃ 以上,晶格将由正交转化为四方. 这一由四方晶格派生出来的歧化现象是可变的并似对此相高温超导性能的发生具有至关重要的作用.

已有若干研究工作者用单晶测定了晶体结构. 其中有报道结构归属四方空间群者,他们较明智地考虑了孪晶的可能,提出孪晶由一对单晶共享 {110} 型晶面而组成. 对孪晶模型我们并不反对,但我们认为孪晶未必由一对单晶所组成,而以统计交替分布的晶畴形态[6]存在比较合理.

最后,我们拟着重指出,超导相之出现由于其稳定性以及其中诸原子按成键规律组成了一个和谐的整体,而在此同时这种成键方式又产生了令人欣慰的超导性能.

参 考 文 献

[1] Wu, M. K. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 58(1987), 908.

[2] Marcilly, C., Courty, P. and Delmon, B., *J. Amer. Ceramic Soc.*, 53(1970), 56.

[3] *China Nuclear Science & Technology Report*, CNIC-00054, IAE-0016, April, 1987.

[4] Pauling, L., *J. A. C. S.*, 51(1929), 1010.

[5] *Structur and Bonding in Crystals*, Vol. II, Academic Press, New York, 1981, 1—29; 邵美成、唐有祺,大学化学, 1(1986), 3.

[6] Tang You-Chi and Kuei Lin-Lin, *Acta Chimica Sinica*, 22(1956), 572.