

REBa₂Cu₃O₇ 的化学键性质和 Mössbauer 谱研究 *

高发明 李东春

(燕山大学材料化工学院, 秦皇岛 066004)

张思远

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

摘 要 利用电介质的平均能带模型计算了 REBa₂Cu₃O₇ (RE=Eu, Y) 的化学键参数, 得到 Cu(1)—O 键的平均共价性为 0.41, Cu(2)—O 键的平均共价性为 0.28. 应用由共价性和极化率定义的化学环境因子计算了 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 在 REBa₂Cu₃O₇ 中的 Mössbauer 同质异能位移, 确定了 ⁵⁷Fe 在 EuBa₂Cu₃O₇ 和 ¹¹⁹Sn 在 YBa₂Cu₃O₇ 中的价态和占位情况.

关键词 超导体, REBa₂Cu₃O₇, 化学键, Mössbauer 效应

中图分类号 O641.13, O481.4 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)04-0445-04

CHEMICAL BOND PROPERTIES OF REBa₂Cu₃O₇ AND ITS MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

GAO Faming, LI Dongchun

The College of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004

ZHANG Siyuan

Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022

Correspondent: GAO Faming, lecturer, Tel: (0335)8057047, Fax: (0335)8061671,

E-mail: clzy@ysu.edu.cn

Manuscript received 2000-09-05, in revised form 2000-12-13

ABSTRACT By using the average bond-gap model, the chemical bond properties of REBa₂Cu₃O₇ were calculated. The calculated covalencies for Cu(1)—O and Cu(2)—O bonds in REBa₂Cu₃O₇ compounds are 0.41 and 0.28 respectively. Mössbauer isomer shifts of ⁵⁷Fe doped in EuBa₂Cu₃O_{7- δ} and ¹¹⁹Sn doped in YBa₂Cu₃O_{7- δ} were calculated by using the chemical surrounding factor, h , defined by covalency and electronic polarizability. The valence states and sites of ⁵⁷Fe in EuBa₂Cu₃O₇ and ¹¹⁹Sn in YBa₂Cu₃O₇ were identified.

KEY WORDS superconductor, REBa₂Cu₃O₇, chemical bond, Mössbauer effect

EuBa₂Cu₃O₇ 和 YBa₂Cu₃O₇ (简称为 Y-123) 均为重要的高温氧化物超导体 [1]. 它们的超导相是由三个缺氧钙钛矿型结构为基本单胞、沿 z 轴有序堆积衍生而成, 属于正交晶系, 空间群为 *Pmmm*, 每单胞含 1 个化合物单位. Y 或 Eu 位于单胞的中心位置, 近邻有 8 个氧离子组成八配位立方体. 2 个 Ba 占据其上下两个基本单胞的中心位置, 近邻有 10 个氧, 组成由立方八面体双削顶后所形成的十一面体. 3 个 Cu 离子分别占据钙钛矿型结构的基本单胞的顶角位置, Cu 与氧离子则有两种配

位多面体, Cu(1)—O 为四配位四方平面体, Cu(2)—O 为五配位四方单锥配位多面体. 人们采用各种能够给出固体中局域性信息的实验方法研究高 T_c 氧化物超导体的超导机制. 其中 Mössbauer 谱学得到广泛应用 [2]. 国内外已发表的有关高 T_c 超导体 Mössbauer 谱学研究论文有数百篇, 但尚未有一种实用理论能够计算出像 REBa₂Cu₃O₇ 这样复杂体系中 Mössbauer 效应的量值, 因而阻碍了这种超精细测量在结构和成键分析中的进一步应用. Phillips 和 van Vechten (简称 P-V) [3] 在电介质量子理论基础上, 创立了晶体化学键的平均能带模型, 得到固体化学 [4] 和固体物理学 [5] 界的认同, 近年来, 该理论又得到进一步的发展 [6], 并被运用于非线性晶体 [7] 及高温超导体 [8] 等领域的研究中. 其中重要概念如离子性、极化率等不依赖于任何表象, 且表征了晶体的

* 国家自然科学基金资助项目 29871029

收到初稿日期: 2000-09-05, 收到修改稿日期: 2000-12-13

作者简介: 高发明, 男, 1966 年生, 讲师, 博士生

局域性信息, 该模型易于与固体中能够给出局域性信息的实验方法联系起来. 所以该模型是讨论 Mössbauer 效应的有效手段^[9-11]. 本文旨在利用 P-V 模型从理论上研究 REBa₂Cu₃O₇ 的局域化学键性质及其与 Mössbauer 谱的关系. 给出关于 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 在 REBa₂Cu₃O₇ 中有关 Mössbauer 同质异能位移的理论解释. 同时亦可得到各晶位明确的化学成键图像, 有助于对其超导机制的进一步研究.

1 理论和计算

晶体是离子及离子间的化学键组成的集合体, 距离相等各键形成同一类化学键, 每类化学键具有特定的性质和元素比例. 若把这种元素比例关系表示为化学式, 则晶体中各类化学键将相应于一种化学式, 于是晶体的分子式是各类键所相应的化学式之和. 按照文献 [6] 的方法, REBa₂Cu₃O₇ 依其结构可分解为

$$\begin{aligned} \text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 = & \\ \text{REBa}_2\text{Cu}(1)\text{Cu}(2)_2\text{O}(1)_2\text{O}(2)_2\text{O}(3)_2\text{O}(4) = & \\ \frac{4}{5}\text{BaO}(1)_{5/3} + \frac{2}{5}\text{BaO}(2)_{5/3} + \frac{2}{5}\text{BaO}(3)_{5/3} + & \\ \frac{2}{5}\text{BaO}(4)_{5/3} + \frac{1}{2}\text{REO}(2)_{4/3} + \frac{1}{2}\text{REO}(3)_{4/3} + & \\ \frac{1}{2}\text{Cu}(1)\text{O}(4)_{2/3} + \frac{1}{2}\text{Cu}(1)\text{O}(1)_{2/3} + & \\ \frac{2}{5}\text{Cu}(2)\text{O}(1)_{5/6} + \frac{4}{5}\text{Cu}(2)\text{O}(2)_{5/6} + & \\ \frac{4}{5}\text{Cu}(2)\text{O}(3)_{5/6} & \end{aligned}$$

对其中任一类键 AB_n, 出于对称性考虑, 选择两个原子中点为坐标原点时, Hamilton 算符表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (1)$$

式中, \hbar 为 Planck 常数, J·s; m_e 为电子质量, kg. 周期势 $V(\vec{r})$ 的 Fourier 展开为

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} V_{\vec{G}} = [V_A(\vec{G}) + V_B(\vec{G})] \cos(\vec{G} \cdot \vec{r}) + & \\ i[V_A(\vec{G}) - V_B(\vec{G})] \sin(\vec{G} \cdot \vec{r}) & \quad (3) \end{aligned}$$

其中, \vec{G} 为倒格子矢; V_A 以及 V_B 分别为 A 和 B 原子的赝势, 对称部分 $V_A + V_B$ 称为同极势 V_c , 反对称部分 $V_A - V_B$ 称为离子势 V_i ; 与此相应的任一类键的平均能带间隙 E_g^μ (eV, 即 1.6×10^{-19} J) 也分为两部分: 一部分是由同极势引起的平均共价能隙 E_h^μ (eV, 即

1.6×10^{-19} J), 另一部分是由离子势引起的平均离子能隙 C^μ (eV, 1.6×10^{-19} J), 即

$$E_g^\mu = E_h^\mu + iC^\mu \quad (4)$$

$$E_h^\mu = 39.74 / (d^\mu)^{2.48} \quad (5)$$

$$C^\mu = 14.4b^\mu [(Z_A^\mu)^* - nZ_B^\mu / r_0^\mu] \exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu) \quad (6)$$

$$r_0^\mu = d^\mu / 2$$

$$f_i^\mu = (C^\mu)^2 / (E_g^\mu)^2 \quad (7)$$

$$f_c^\mu = (E_h^\mu)^2 / (E_g^\mu)^2 \quad (8)$$

其中, d^μ 为键长 (10^{-10} m); Z_A^μ 和 Z_B^μ 分别为 A 和 B 原子在 μ 键中的有效价电子数; $(Z_A^\mu)^* = Z_A^\mu + \Delta Z_A^\mu$, ΔZ_A^μ 表示 3d 电子层对价电子的影响因子^[10], $\Delta Z_A^\mu = M_a \cdot R$, 其中, R 为阴离子半径 (10^{-10} m), M_a 为中心离子影响参数, 主要决定于晶体场稳定能等 d 电子效应, $\text{Cu}^{3+}(\text{d}^8)$ 在平面四方环境中 M_a 的经验值为 1.409, $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$ 在五配位的四方单锥晶场中 M_a 为 0.622; f_i^μ 和 f_c^μ 分别是 μ 键的离子性和共价性; $\exp(-k_s^\mu \cdot r_0^\mu)$ 为 Thomas-Fermi 屏蔽因子.

$$k_s^\mu = (4k_F^\mu / \pi a_B)^{1/2} \quad (9)$$

$$(k_F^\mu)^3 = 3\pi^2 N_c^\mu \quad (10)$$

其中, a_B 为 Bohr 半径 (10^{-10} m), k_F^μ 为价电子气的 Fermi 波数 (10^{10} /m), N_c^μ 为有效价电子密度 (10^{30} /m³), b^μ 为 μ 键的结构因子, 且

$$b^\mu = \beta (N_c^\mu)^2 \quad (11)$$

其中, N_c^μ 为平均配位数; β 为结构因子, 由介电常数 $\epsilon(\infty)$ 拟合而得 (未知介电常数时可采用同构晶体的 β 进行计算). 因为电介质的介电函数在长波极限下的 Kramers-Kronig 变换式为

$$\epsilon^\mu(\infty) = 1 + \chi^\mu = 1 +$$

$$(h\Omega_p^\mu / E_g^\mu)^2 (1 - E_g^\mu / 4E_F^\mu + (E_g^\mu)^2 / 48(E_F^\mu)^2) \quad (12)$$

$$\epsilon(\infty) = 1 + \chi = \sum_{\mu} F^\mu \chi^\mu \quad (13)$$

其中, $\epsilon^\mu(\infty)$ 为 μ 键的介电常数 (F/m), E_F^μ 为 Fermi 能量 (eV, 即 1.6×10^{-19} J), Ω_p^μ 为等离子体频率, χ 为晶体总的电极化率, χ^μ 为 μ 键的电极化率, F^μ 为 μ 类键的比例系数.

利用以上的理论公式并且使用 Y-123 的介电常数 4.3^[12], 得到 β 值 (0.1172), 再对 REBa₂Cu₃O₇ 中各类键分别进行计算, 结果见表 1, 2. 从表可以看出, Ba—O 和 RE—O 键均为离子键, 而 Cu—O 键具有较大的共价成分, 且 Cu(1)—O 键共价性最大.

表 1 EuBa₂Cu₃O₇ 的化学键参数计算结果
Table 1 Chemical bond parameters of EuBa₂Cu₃O₇

| Bond type | N_e^μ $10^{30}/\text{m}^3$ | k_F^μ $10^{10}/\text{m}$ | E_F^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | E_h^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | C^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | f_c^μ | χ^μ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|---|-----------|------------|
| BaO(1) | 0.127 | 1.554 | 9.208 | 3.326 | 16.153 | 0.041 | 0.475 |
| BaO(2) | 0.162 | 1.687 | 10.852 | 2.839 | 17.672 | 0.026 | 0.534 |
| BaO(3) | 0.150 | 1.644 | 10.306 | 2.661 | 16.558 | 0.025 | 0.568 |
| BaO(4) | 0.112 | 1.491 | 8.477 | 2.919 | 14.633 | 0.038 | 0.516 |
| EuO(2) | 0.375 | 2.231 | 18.979 | 4.059 | 20.745 | 0.037 | 1.076 |
| EuO(3) | 0.425 | 2.326 | 20.629 | 4.504 | 22.979 | 0.037 | 0.988 |
| Cu(1)O(4) | 1.422 | 3.479 | 46.150 | 7.594 | 7.969 | 0.476 | 16.735 |
| Cu(1)O(1) | 2.079 | 3.948 | 59.432 | 8.643 | 11.712 | 0.352 | 13.970 |
| Cu(2)O(1) | 0.685 | 2.730 | 28.418 | 5.266 | 9.843 | 0.222 | 7.414 |
| Cu(2)O(2) | 0.829 | 2.906 | 32.200 | 7.821 | 12.113 | 0.294 | 5.303 |
| Cu(2)O(3) | 0.774 | 2.840 | 30.754 | 7.386 | 11.350 | 0.297 | 5.624 |

表 2 YBa₂Cu₃O₇ 的化学键参数计算结果
Table 2 Chemical bond parameters of YBa₂Cu₃O₇

| Bond type | N_e^μ $10^{30}/\text{m}^3$ | k_F^μ $10^{10}/\text{m}$ | E_F^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | E_h^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | C^μ, eV ($1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$) | f_c^μ | χ^μ |
|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|---|-----------|------------|
| BaO(1) | 0.128 | 1.561 | 9.290 | 3.260 | 16.759 | 0.037 | 0.441 |
| BaO(2) | 0.150 | 1.643 | 10.293 | 2.645 | 16.964 | 0.024 | 0.536 |
| BaO(3) | 0.153 | 1.655 | 10.444 | 2.696 | 17.182 | 0.037 | 0.524 |
| BaO(4) | 0.111 | 1.487 | 8.431 | 2.894 | 14.956 | 0.036 | 0.484 |
| YO(2) | 0.426 | 2.327 | 20.647 | 4.490 | 23.610 | 0.036 | 0.875 |
| YO(3) | 0.438 | 2.350 | 21.060 | 4.603 | 24.183 | 0.035 | 0.855 |
| Cu(1)O(4) | 1.680 | 3.677 | 51.553 | 8.689 | 9.379 | 0.462 | 14.613 |
| Cu(1)O(1) | 1.805 | 3.765 | 54.050 | 7.662 | 10.440 | 0.350 | 15.348 |
| Cu(2)O(1) | 0.653 | 2.683 | 27.448 | 5.048 | 9.488 | 0.221 | 7.630 |
| Cu(2)O(2) | 0.828 | 2.904 | 32.156 | 7.791 | 11.520 | 0.290 | 5.716 |
| Cu(2)O(3) | 0.789 | 2.857 | 31.123 | 7.480 | 10.984 | 0.289 | 5.973 |

2 ⁵⁷Fe 和 ¹¹⁹Sn 的 Mössbauer 同质异能位移

⁵⁷Fe 是一个最重要的 Mössbauer 元素。文献 [9,10] 已经研究了它的同质异能位移 δ (⁵⁷Fe) (δ 的单位为 mm/s, 下同) 与化学环境因子 h_e 的关系 (相对于室温 α -Fe) 如下

$$\delta(^{57}\text{Fe}) = \delta_0 - 0.7h_e \quad (14)$$

而化学环境因子

$$h_e = \left(\sum_{\mu} \alpha_L^{\mu} f_c^{\mu} \right)^{1/2} \quad (15)$$

式中, α_L^{μ} 为 μ 键中配体的键极化率; δ_0 为裸 Feⁿ⁺ 离子的同质异能位移, 对 Fe²⁺ 离子, $\delta_0=1.68 \text{ mm/s}$, 对于 Fe³⁺ 离子, $\delta_0=0.87 \text{ mm/s}$, 后者小于前者是因为 Fe³⁺ 体积小, 核处 s 电子密度较大。二者符合 Fe 的同质异能位移与体积变化之间的关系 [2]

$$d\delta/d\ln V = 1.37 \quad (16)$$

由于 Fe⁴⁺ 的实验数据较少不便拟合, 可利用 Fe³⁺ 和 Fe⁴⁺ 离子半径 $0.645(10^{-10} \text{ m})$ 和 $0.585(10^{-10} \text{ m})$, 及由 (16) 式求得 Fe⁴⁺ 裸离子的同质异能位移 $\delta_0=0.47 \text{ mm/s}$ 。且这一结果可由 Fe: SrTiO₃ 的 Mössbauer 谱 (Fe³⁺ 和 Fe⁴⁺ 占据 Ti⁴⁺ 晶位时同质异能位移分别为 0.14 和 -0.27 mm/s) [13] 加以证实。

同样人们对 ¹¹⁹Sn 的 Mössbauer 效应作了大量研究。文献 [11] 得到了 Sn⁴⁺ 的同质异能位移值 $\delta(\text{Sn}^{4+})$ 与化学环境因子 h_e 的如下关系 (相对于室温 SnO₂)

$$\delta(\text{Sn}^{4+}) = -0.69 + 1.14h_e \quad (17)$$

其中, 常数 -0.69 是裸离子相对于 SnO₂ 的同质异能位移。

利用式 (15) 可求出 REBa₂Cu₃O₇ 中 Cu(1) 和 Cu(2) 位置的化学环境因子 h_e , 利用式 (14, 17) 可求出 Fe⁴⁺ 在 EuBa₂Cu₃O₇ 及 Sn⁴⁺ 在 YBa₂Cu₃O₇ 中

表3 REBa₂Cu₃O_{7-x} 的化学环境因子 h_e 与 ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn 同质异能位移 δ 的关系
 Table 3 Relation between isomer shifts δ and chemical surrounding factors h_e in REBa₂Cu₃O_{7-x}

| Site | Fe ⁴⁺ (in EuBaCuO) | | | | Sn ⁴⁺ (in YBaCuO) | | | |
|--------|-------------------------------|------------------------------|-----------|------------|------------------------------|------------------------------|-----------|-------------|
| | δ_{calc} | $\delta_{\text{exp}}^{[14]}$ | $h_{e,1}$ | $h_{e,1}'$ | δ_{calc} | $\delta_{\text{exp}}^{[15]}$ | $h_{e,2}$ | $h_{e,2}''$ |
| Cu(1) | -0.049 | 0.03 | 0.741 | 0.729 | 0.155 | 0.14 | 0.713 | 0.702 |
| Cu(2) | 0.024 | 0.15 | 0.637 | 0.629 | 0.036 | 0.03 | 0.641 | 0.640 |
| Cu*(1) | 0.152 | -0.04 | 0.455 | 0.457 | | | | |

Cu(1) 和 Cu(2) 位的同质异能位移值, 分别列于表 3 中 (其中 Cu*(1) 表示 Cu(1) 离子在缺氧时形成二配位的情况). Sn⁴⁺ 的计算结果与文献 [15] 中峰位指认一致. 而 ⁵⁷Fe 的计算结果与文献 [14] 中双线峰指认有些不同. 文献 [14] 将 δ 为 0.03 和 -0.04 峰位指认为 Fe⁴⁺ 在 Cu(1) 和 Cu*(1) 中的同质异能位移. 将 $\delta=0.15$ 峰位指认为 Fe³⁺ 在 Cu(2) 中的同质异能位移. 根据表 3 计算结果, 合理的指认应该是: δ 为 -0.04, 0.03 和 0.15 的峰位分别为 Fe⁴⁺ 在 Cu(1), Cu(2) 和 Cu*(1) 中的同质异能位移. 另一方面也可以由正确指认峰位的同质异能位移实验值通过式 (14, 17) 求出化学环境因子 h_e 数值, 如表 3 中 $h_{e,1}'$ 表示由 Fe⁴⁺ 同质异能位移值求出的化学环境因子, $h_{e,2}''$ 是由 Sn⁴⁺ 同质异能位移值求出的化学环境因子. 可以看出 $h_{e,1}'$, $h_{e,2}''$ 与其对应的通过式 (15) 求出的化学环境因子 $h_{e,1}$ 和 $h_{e,2}$ 的值是相当一致的, 这充分说明利用不同 Mössbauer 核作为化学键探针结果的有效性.

3 结论

利用电介质的平均能带模型计算了 REBa₂Cu₃O₇ (RE=Eu,Y) 的化学键参数. 得到 Cu(1)—O 键的平均共价性为 0.41, Cu(2)—O 键的平均共价性为 0.28. 应用由共价性和极化率定义的化学环境因子计算了 ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn 在 REBa₂Cu₃O₇ 中的 Mössbauer 同质异能位移, 确定了 ⁵⁷Fe 在 EuBa₂Cu₃O₇ 和 ¹¹⁹Sn 在 YBa₂Cu₃O₇ 中的价态和占位情况.

参考文献

[1] Liang J K, Che G C, Chen X L. *The Phases Relation and*

the Crystal Structure in High T_c Oxide Superconductors. Beijing: Science Press, 1994: 171

(梁敬魁, 车广旭, 陈小龙. 高 T_c 氧化物超导体系的相关性和晶体结构. 北京: 科学出版社, 1994: 171)

[2] Ma R Z, Xu Y T. *Mössbauer Spectroscopy*. Beijing: Science Press, 1998: 325, 402

(马如璋, 徐英庭. Mössbauer 谱学. 北京: 科学出版社, 1998: 325, 402)

[3] Phillips J C, van Vechten J A. *Phys Rev Lett*, 1969: 220: 705

[4] Huheey J E. *Inorganic Chemistry*. New York: Harper and Row Press, 1983: 83

[5] Huang K, Han R Q. *Solid State Physics*. Beijing: High Education Press, 1999: 65

(黄昆, 韩汝琦. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1999: 65)

[6] Zhang S Y. *Chin J Chem Phys*, 1991; 4: 109

(张思远. 化学物理学报, 1991; 4: 109)

[7] Xue D F, Zhang S Y. *Appl Phys*, 1999: 68A: 57

[8] Wu Z J, Meng Q B, Zhang S Y. *Physica*, 1999, 315C: 173

[9] Gao F M, Zhang S Y. *J Synthetic Cryst*, 2000; 29: 138

(高发明, 张思远. 人工晶体学报, 2000; 29(2): 138)

[10] Gao F M, Zhang S Y. *Chin J Inorg Chem*, 2000; 16: 751

(高发明, 张思远. 无机化学学报, 2000; 16: 751)

[11] Gao F M. *Chin J Chem Phys*, 2000; 13: 673

(高发明. 化学物理学报, 2000; 13: 673)

[12] Wang X L, Nanba T, Ikezawa M. *Jpn J Appl Phys*, 1987; 26: L2023

[13] Multani M. *Mater Res Bull*, 1984; 19: 25

[14] Kuzmann E, Homonnay Z, Nagy S. *Spectrochim Acta*, 1992; 48A(1): 51

[15] Chen Y L, Li B R, Chen A, Xu B F. *Hyperfine Interact*, 1990; 55: 1249