

对高温氧化物超导体的黄金坐标分析*

金 光 海 章 立 源

北京大学物理系, 北京 100871

1991 年 6 月 14 日收到

本文对 60 余种高温氧化物超导材料用 Villars 坐标进行再分析。又引进两个新的坐标(电负性平均值及平均化合价),发现在用这两个新坐标分析时,高温氧化物超导材料在图中的分布更趋于集中。

PACC: 7420

一、引 言

尽管超导电性的机理涉及固体中复杂的量子过程,但是长期以来人们也积累了许多经验判据,它借助于某些可以简单地推算出来的“坐标”来研究材料的超导电性规律。例如,在过渡元素、合金及化合物晶体范围内,人们发现超导电性通常只发生在 $\bar{Z} = 2-8$ 的范围内,这里 $\bar{Z}$ 表示每原子的平均价电子数;统计资料表明,对于晶体,具有比较高的超导转变温度(T_c)的材料其 $\bar{Z}$ 在 3, 5 和 7 附近,即通称的三、五、七经验规律。原子序数对原子体积作图表明,超导元素具有较小但非最小的原子体积。文献[1]曾提出一个适用于周期表全部元素的超导电性判据。此判据指出:一切超导元素的电负性值都在 1.3 到 1.9 之间。Barisic^[2]从理论上曾推导出 $N(E_F)\langle I^2 \rangle \approx q_0^2 E_c$ 的关系,这里 $N(E_F)$ 为在费密能 E_F 处的态密度, $\langle I^2 \rangle$ 为电声矩阵元对费密面的平方平均, q_0 为 d 电子波函数指数因子 $\exp(-q_0 r)$ 中的 Slater 系数, E_c 代表紧束缚 d 电子对晶体结合能的贡献。Barisic 这一关系式表明: $N(E_F)\langle I^2 \rangle$ 为一种准原子性的参量,只与原子附近的局域区情况有关。文献[3]曾用这关系解释了非晶态过渡金属中 T_c 随 $\bar{Z}$ 的三角峰曲线,从而证实 $N(E_F)\langle I^2 \rangle$ 作为一种准原子性参量的有效性。所有上述规律表明,超导电性和诸如 $\bar{Z}$ 、电负性以及电子结合能等这些与组成化合物的诸元素直接有关的量有规律性联系,而且在历史上这些经验规律在探索较高 T_c 超导研究中曾起过重要作用。

高温超导体出现后,其机制问题迄今未解决。考虑到上述对低温超导发现的经验规律,人们自然期望:在高温超导材料中是否有某些经验规律存在?

1988 年 Villars 等人^[4]首先尝试用黄金坐标对高 T_c 超导电性进行分析,他们是把 $T_c > 10K$ 的超导材料都作为高温超导体来统计分析的。本文首先简述一下文献[4]的工作,并仅就高 T_c 氧化物超导材料迄今作者所收集到的 60 余种资料以 Villars 的分析方

* 高等学校博士学科是专项科研基金资助项目。

法重新估计;然后,建议新的“坐标”对这些高 T_c 氧化物超导材料进行分析。可以发现,在本文选取的坐标空间中,高温超导均更集中于一定的范围内。

二、以 Villars 黄金坐标对高 T_c 氧化物超导材料再分析

在对晶体结构分离的研究中 Villars 首先引进黄金坐标。黄金坐标定义为对三元化合物 $AxByCz$ ($x \leq y \leq z, x + y + z = 1$)

平均半径差

$$\overline{\Delta R} = 2x[(r_s + r_p)_A^Z - (r_s + r_p)_B^Z] + 2x[(r_s + r_p)_A^Z - (r_s + r_p)_C^Z] + 2y[(r_s + r_p)_B^Z - (r_s + r_p)_C^Z];$$

平均电负性差

$$\overline{\Delta \chi} = 2x(\chi_A^{MB} - \chi_B^{MB}) + 2x(\chi_A^{MB} - \chi_C^{MB}) + 2y(\chi_B^{MB} - \chi_C^{MB});$$

平均价电子数

$$\overline{VE} = xVE_A + yVE_B + zVE_C,$$

$(r_s + r_p)^Z$ 为 Zunger 半径,是 Zunger 用第一原理对单原子计算出的赝势半径^[5]。 χ^{MB} 为 Martynov 和 Bastsanov 引进的电负性^[6]。 VE 为原子的价电子数。文献[7]给出周期表中各元素的 $(r_s + r_p)^Z$, χ^{MB} 和 VE 值。以 $\overline{\Delta R}$, $\overline{\Delta \chi}$, $\overline{VE}$ 为坐标作图就得到黄金坐标图。

需要指出的是,为了便于分析四元乃至四元以上的化合物,需要把其中化学性质相近、近于等效或混杂的元素合并成赝元素,使之形式上成为三元化合物。例如,对于四元化合物 $YBa_2Cu_3O_7$, 可以把 Y 和 Ba 合并成赝元素 (YBa_2) , 则得到“三元”化合物 $(YBa_2)Cu_3O_7$, 而赝元素 (YBa_2) 的坐标取算术平均。

Villars 的黄金坐标在分离二元、三元、四元化合物的结构方面取得惊人的成功,其分离精度在 92% 以上^[7-10]。

1987 年高温超导研究获得突破进展之后, Villars 等人首先将黄金坐标用于高温超导电性的研究^[4]。Villars 用 60 种 $T_c > 10K$ 的高温超导体作 $\overline{\Delta \chi}$ - $\overline{\Delta R}$ 图和 T_c - $\overline{VE}$ 图。Villars 图表明,这些超导体集中在 3 个区。其中一个区包含 Chevrel 硫化物和 $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, $(La, Sr)_2CuO_4$ 。其中 $YBa_2Cu_3O_7$, $YBa_2Cu_3O_6$, $(La, Sr)_2CuO_4$ 落在 $\overline{\Delta \chi} < -1.25, 1.2 < \overline{\Delta R} \text{ (a.u.)} < 1.65, 5.7 < \overline{VE} < 6.7$ 的范围中。Villars 据此结果预言:满足 $\overline{\Delta \chi} < -1.25, 5.7 < \overline{VE} < 6.7, 1.2 < \overline{\Delta R} \text{ (a.u.)} < 1.65$ 的氧化物材料(分子式近于 $YBa_2Cu_3O_7$)可能具有高温超导电性。

继发现 $YBa_2Cu_3O_7, (La, Sr)_2CuO_4$ 后,又发现许多高 T_c 氧化物超导材料,因此有必要对目前已知的高 T_c 氧化物超导材料作黄金坐标图进行再分析。

本文对目前已知的 60 余种高温氧化物超导材料(见附录)作 $\overline{\Delta \chi}$ - $\overline{\Delta R}$ 图(见图 1), T_c - $\overline{VE}$ 图(见图 2)。为方便起见,在图 1 中凡涉及 $\overline{\Delta \chi}$ 一律用其绝对值 $|\overline{\Delta \chi}|$ 。图 1 和图 2 中所用符号代表的高温超导材料见附录。由图 1 看出:这些高温超导材料主要集中在 $-2.4 < \overline{\Delta \chi} < -1.7, 0.8 < \overline{\Delta R} < 2.8$ 的区域。由图 2 看出:除了 Ba-Bi-O 系以外,这些高温超导材料主要集中在 $5.3 < \overline{VE} < 6.7$ 的区域,其中绝大多数集中在

$5.6 < \overline{VE} < 6.3$ 的区域. 因此, 落在 $-2.4 < \overline{\Delta\chi} < -1.7$, $0.8 < \overline{\Delta R} < 2.8$, $5.3 < \overline{VE} < 6.7$ 区域的氧化物材料可能具有高温超导电性.

从图 2 可以注意到一个问题. 众所周知, 以前得到过超导电性的三、五、七经验规律. 但从图 2 可以看出: 除了 Ba-Bi-O 系以外, 高温氧化物超导材料明显偏离三、五、七经验规律.

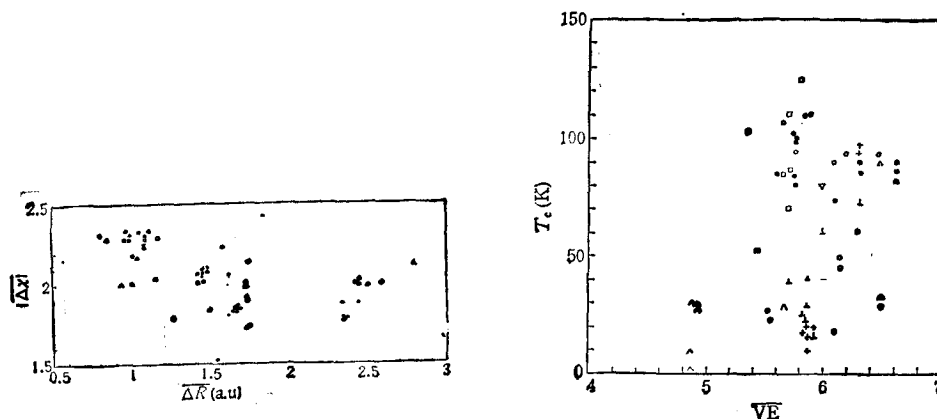


图 1 平均电负性差的绝对值 $|\overline{\Delta\chi}|$ 对平均半径差 $\overline{\Delta R}$ 作图 图 2 超导临界温度 T_c 对平均价电子数 $\overline{VE}$ 作图

三、新的坐标建议

本文尝试引进下列新的坐标对高温超导电性进行分析.

对化合物 $A_xB_yC_z \cdots (x \leq y \leq z \leq \cdots, x + y + z + \cdots = 1)$, 定义电负性平均值为

$$\bar{\chi} = x\chi_A^{MB} + y\chi_B^{MB} + z\chi_C^{MB} + \cdots.$$

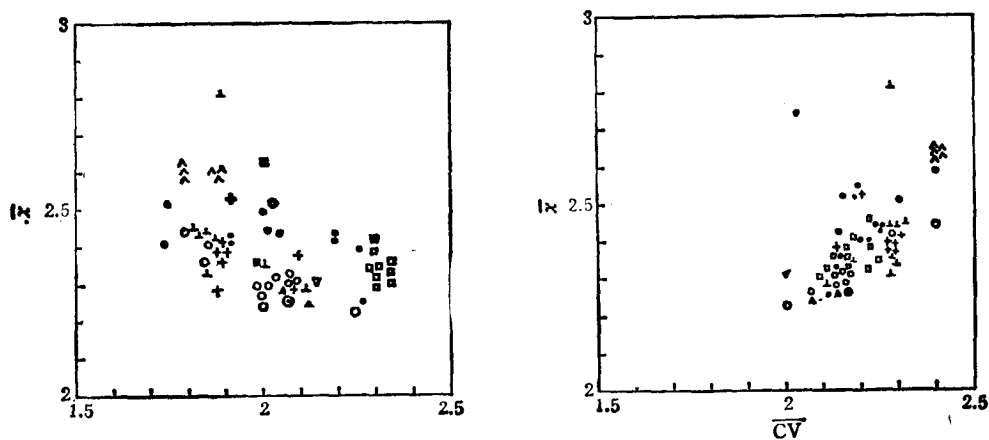


图 3 电负性平均值 $\bar{\chi}$ 对平均电负性差的绝对值 $|\overline{\Delta\chi}|$ 作图 图 4 电负性平均值 $\bar{\chi}$ 对平均化合价 $\overline{CV}$ 作图

设 $A, B, C, \dots$ 等元素在此化合物中的化合价分别为 $CV_A, CV_B, CV_C, \dots$, 定义平均化合价为

$$\overline{CV} = x|CV_A| + y|CV_B| + z|CV_C| + \dots$$

对已知的 60 余种高温氧化物超导材料计算 $\bar{\chi}$ 值和 $\overline{CV}$ 值, 并作 $\bar{\chi}-\Delta\bar{\chi}$ 图 (见图 3),

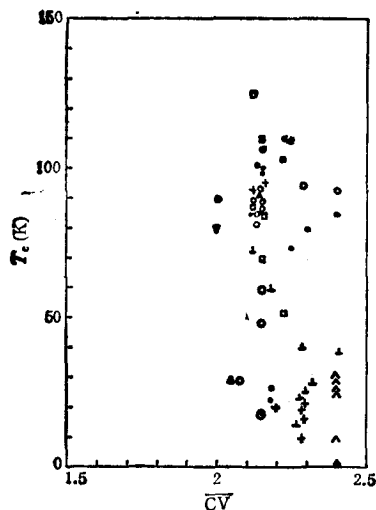


图5 超导临界温度 T_c 对平均化合价 $\overline{CV}$ 作图

$\bar{\chi}-\overline{CV}$ 图 (见图 4), $T_c-\overline{CV}$ 图 (见图 5). 由图 3 可以看出: 这些高温超导材料主要集中在 $-2.4 < \Delta\bar{\chi} < -1.7, 2.2 < \bar{\chi} < 2.65$ 的区域中. 由图 4 可以看出: 这些高温超导材料主要集中在 $2 < \overline{CV} < 2.45, 2.2 < \bar{\chi} < 2.65$ 的区域. 图 5 则表明 T_c 随 $\overline{CV}$ 变化的情况. 与黄金坐标图相比较, 高温超导材料在这些图中的分布更趋于集中. 图 3, 图 4, 图 5 中所用符号代表的高温超导材料见附录.

四、讨 论

超导元素具有较小但非最小的原子体积, 超导元素的原子体积具有一定的范围. 超导元素的电负性都在 1.3 至 1.9 之间^[1]. 对于超导氧化物材料, 虽然构成此氧化物的诸元素并非都具有超导电性, 但本文指出作为整体却具有与超导元素共有的相似点.

按 Pauling 定义, 电负性是指原子吸引电子的能力的度量, 因而必然与材料的导电情况 (金属、半导体、绝缘体) 密切相关. 超导电性作为电导现象中的一种特殊状态, 也必然与电负性密切相关. Gordy^[11] 的电负性的经验公式为

$$\chi = (Z_{\text{eff}})e/r,$$

式中 r 为电子与原子核间距离, e 为电子电荷, Z_{eff} 为原子核有效电荷, χ 为元素电负性. 因此 χ 的物理意义乃是晶格点施于成键电子的有效电势, 因此电负性与电导现象进而与超导现象的相关性是可以理解的. 本文强调超导材料的某种平均电负性 (如 $\bar{\chi}, \Delta\bar{\chi}$) 具有一定的局域性. 另外 Goodman^[12] 指出: 对于氧化物超导材料, Cu 的有效电荷强烈地依赖于晶格的平均电负性, 而 Cu 的有效电荷将影响 T_c . 这说明我们发现的 $\bar{\chi}$ 的局域性较之 $\Delta\bar{\chi}$ 更好. 这一点表明: 高 T_c 氧化物超导体高温超导电性与其电荷分布密切相关.

由图 2 看到除了 Ba-Bi-O 系以外, 高温超导材料不符合三、五、七经验规律. 有些作者指出, Ba-Bi-O 系氧化物超导体可能符合 BCS 理论, 而 Ba-Bi-O 系氧化物超导体又确是大体符合三、五、七经验规律; 因此, 高温氧化物超导材料偏离三、五、七经验规律似乎是对高温氧化物超导材料可能不符合 BCS 理论的某种提示.

附 录

本文图中所用符号代表的高温超导材料(其实验数据见文献[13—23])

符号	高 温 超 导 材 料
○	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.975}\text{Ca}_{0.025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $\text{Y}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_4$, $\text{Y}_{0.85}\text{Ba}_{0.65}\text{CuO}_3$, $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$, $\text{YBa}_2\text{C}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_7$, $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{11.5}$, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$
⊥	$(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 , $\text{La}_2\text{CuO}_{4.13}$, $\text{La}_{1.85}\text{Ca}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.05}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_{3.98}$, $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$, $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$
+	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-0.005}\text{Co}_{0.005}\text{O}_4$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$, $(\text{Nd}_{0.925}\text{Th}_{0.075})_2\text{CuO}_4$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.7}\text{F}_{0.3}$, $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.84}$
□	$\text{Tl}(\text{Sr}_{0.65}\text{Nd}_{0.35})_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$, $\text{Tl}(\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4})_2\text{CuO}_3$, $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_9$, $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$, $\text{Tl}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$
●	$\text{Bi}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.16}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.16}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{Bi}_{1.56}\text{Pb}_{0.44}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_{6.45}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+1.5}$ ($n = 1, 2, 3$), $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, $(\text{Bi}, \text{Pb})_2(\text{Sr}, \text{La})_2\text{CuO}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_{8.5}$, $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CuO}_6$
△	$\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_{15}$, $\text{Er}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$
▽	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$
Λ	$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$, $\text{BaBi}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{BaSb}_{0.25}\text{Pb}_{0.75}\text{O}_3$, $\text{BaPb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{BiO}_3$
⊙	$\text{GdBa}_2(\text{Cu}_{0.978}\text{Zn}_{0.022})_3\text{O}_7$

[1] 罗荣光、王荣耀, 物理学报, 36(1987), 357.

[2] S. Barisic, Phys. Rev. Lett., 25(1970), 919.

[3] 章立源, 物理学报, 28(1979), 877.

[4] P. Villars and J. C. Phillips, Phys. Rev., B37(1988), 2345.

[5] A. Zunger, Structure and Bonding in Crystals, Academic Press, New York, (1981), p. 73.

[6] A. J. Martynov and S. S. Bastsanov, Russ. J. Inorg. Chem., 25(1980), 1737.

[7] P. Villars, J. Less-common Met., 92(1983), 215.

[8] P. Villars, J. Less-common Met., 99(1984), 33.

- [9] P. Villars, *J. Less-common Met.*, 102(1984), 199.
- [10] P. Villars and F. Hulliger, *J. Less-common Met.*, 132(1987), 289.
- [11] W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 14(1946), 305.
- [12] C. H. L. Goodman, *Materials Research Bulletin*, 24(1989), 1049.
- [13] J. D. Fitz Gerald *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 60(1988), 2797.
- [14] R. J. Cava *et al.*, *Nature*, 336(1988), 211.
- [15] P. Somasundaran *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 487.
- [16] R. A. M. Van Woerden and D. M. Deleeuw, *Physica*, C165(1990), 221.
- [17] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, *Physica*, C165(1990), 147.
- [18] A. R. Moodenbaugh *et al.*, *Phys. Rev.*, B38(1988), 4596.
- [19] A. Kebede *et al.*, *Phys. Rev.*, B40(1989), 4453.
- [20] C. Martin *et al.*, *Physica*, C157(1989), 460.
- [21] Z. Z. Sheng *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 60(1988), 937.
- [22] David Erskine *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 57(1986), 2741.
- [23] R. S. Liu *et al.*, *Physica*, C165(1990), 111.

ANALYSIS OF THE HIGH T_c OXIDE SUPERCONDUCTORS FROM THE GOLDEN COORDINATES

JIN GUANG-HAI ZHANG LI-YUAN

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871.

(Received 14 June 1991)

ABSTRACT

In this paper, more than sixty high- T_c oxide superconductors are analysed again with Villars coordinates. Moreover, we introduce two new coordinates, namely, the average electronegativity and chemical combination valence. It is found that the high- T_c oxide superconductors are distributed more concentratively in the diagram of these new coordinates.

PACC: 7420