

金属氧化物超导体晶体结构 和电子结构计算的进展

陈学安* 傅亨 唐有祺

(中国科学院化学所, 北京 100080)

自 Bednorz 和 Muller^[1] 在 1986 年底发现含铜氧化物的超导性以来, 在世界范围内掀起了一个空前规模的关于高 T_c 超导体的研究热潮。大量的实验以及理论研究成果发表在专业期刊和报刊上。有关超导体晶体结构和电子能带方面的研究, 是探讨氧化物中高 T_c 起因的第一步, 因此受到人们的普遍关注。本文将着重介绍金属氧化物高 T_c 超导体晶体结构和电子结构计算研究的一些主要成果。

1 固体能带计算

我们从已经发现的新超导体系中举出具有代表性的 La-Sr-Cu-O(40K), Y-Ba-Cu-O(90 K), Bi-Sr-Ca-Cu-O(110 K), Tl-Ba-Ca-Cu-O(125 K), 和 Nd(Ce, Sr)-Cu-O(25 K) 五个体系来逐一介绍。

1.1 La-Sr-Cu-O 体系

纯的 La_2CuO_4 具有正交结构^[2], 在低温下呈半导体特性。用二价 Ba 和 Sr 替代三价 La 离子, 生成化合物 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), 在 $x < 0.3$ 浓度范围内呈现超导电性, 超导转变温度约为 40 K。中子衍射^[3] 等实验证实, 它具有体心四方 $I4/mmm$ 结构, 见图 1a, 每单胞内含有两个化学式单位。Cu 位于具有 $4/mmm$ 对称性的 $2a(0, 0, 0)$ 位置, 与位于具有 mmm 对称性的 $4c(0, 1/2, 0)$ 和 $(1/2, 0, 0)$ 上的四个氧原子在同一平面内, 且相距约 0.189 nm。而铜与位于 $4mm$ 对称性的 $4e(0, 0, z)$ 位置轴向 O_z 原子相距 0.242 nm, 这就构成了沿 c 轴拉长的 Cu-O 六配位八面体。同样 La 占据 $4mm$ 对称性的 $4e(0, 0, z)$ 位置, 与 O_z 原子沿 c 轴方向稍微错开。这种晶体结构上的各向异性(层状)特征, 也同样反映在电子结构的计算结果上。基于密度泛函论的线性组合平面波(LAPW)方法计算^[4-6] 表明, 由于单胞中包含的总电子数是奇数, 能带结构具有金属特征, 见图 2a。铜和氧原子的价轨道形成 17 条 $d-p$ 杂化带, 且大部分分布在 Fermi 能级之下, 带宽约 9 eV。La 5d 带位于 E_f 之上约 1 eV 处, 它与 La 4f (位于 E_f 之上约 3 eV) 带底相衔接。而 O 2s 和 La 5p 带则位于 E_f 之下约 20 eV 和 14 eV 处。所有能带沿 c 轴方向(在波矢量 Γ -Z 区)近于无色散, 它反映了能带结构的二维特征, 表明层与层之间相互作用极弱。尽管能带结构表面上看起来十分复杂, 但在 E_f 附近却十分简单, 仅有一条强色散的面内 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2} - \text{O } 2p_{x,y}$ 反键带穿过

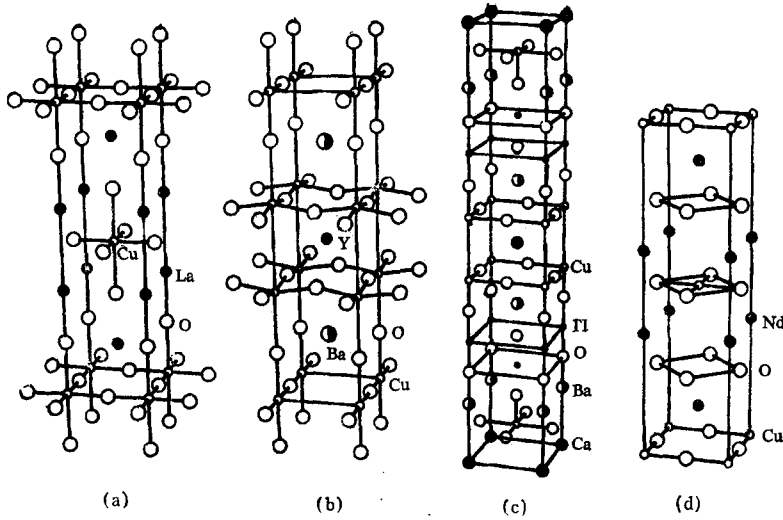


图1 单胞结构 (a) La_2CuO_4 , (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (c) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, (d) Nd_2CuO_4
 Fig.1 Structure of unit cell for (a) La_2CuO_4 , (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (c) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, (d) Nd_2CuO_4

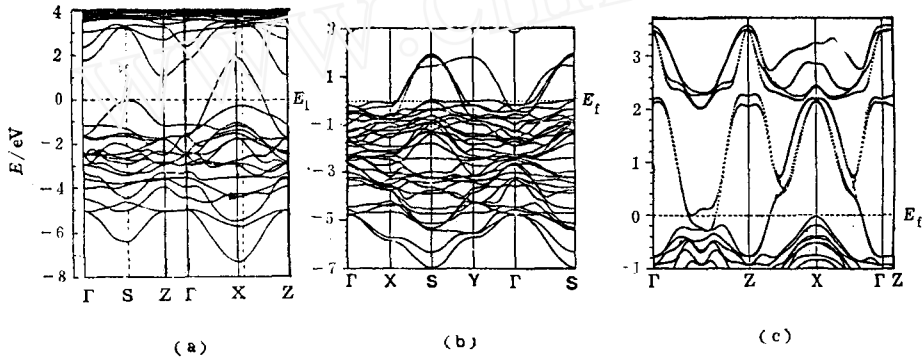


图2 能带结构 (a) La_2CuO_4 , (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$
 Fig.2 Energy band structure for (a) La_2CuO_4 , (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

E_f 。而且穿过 E_f 的位置刚好在 Brillouin 区中沿 Γ -X 的近乎中点处，它将引起一个沿 $q = [110]$ 方向可迭合的 Fermi 表面。从理论上说，Fermi 面的可迭合性会引起广义极化率 $X(q)$ 出现峰值，而形成电荷密度波或自旋密度波，不利于体系的金属性，即所谓的电子驱动的失稳性。Xu^[4] 和 Leung^[7] 等人利用这一计算结果来解释 La_2CuO_4 的许多物理化学性质。他们认为，正是这一沿 $q = [110]$ 方向，大小为 $2kf$ 的失稳性驱使 La_2CuO_4 发生从体心四方到正交相的结构转变。相变引入了一个新的带有能隙的 Brillouin 区平面，因而可以解释 La_2CuO_4 低温下的半导体行为。此外，用二价离子 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 部分替代三价铜实际上减少了晶胞内的导电电子数，降低了 Fermi 能。在某种程度上消除了由于 Fermi 面迭合所造成的失稳性，因而稳定了体心四方相，同时所生成的软声子仍然具有足够的强度来驱使超导电性的产生。然而能带结构的计算结果与一些实验事实不相符合。群论分析表明， La_2CuO_4 的导带和价带间不会形成能隙，而最初认为在 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 中仅四方相呈超导性，后来研究表明呈

最高 T_c 的化合物 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 在室温下为四方相, 而低温下它具有正交 $Cmca$ 结构^[8]。

1.2 Y-Ba-Cu-O 体系

自 Wu 等人^[9] 在 1987 年发现 Y-Ba-Cu-O 体系存在 90K 的超导相以来, 有关它的晶体结构在文献^[10-14] 中有大量的报导。其中 Beno 等人^[10] 首先用 Rietveld 改进的中子粉末衍射法确定了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的完整晶体结构, 见图 1 b, 它属于正交晶系, 空间群 $Pmmm$, 晶胞参数 $a = 0.38231 \text{ nm}$, $b = 0.38864 \text{ nm}$, $c = 1.16807 \text{ nm}$, 单胞内含一个化学式。其结构可以看成由三个(A型)钙钛矿 ABO_3 单元沿 c 轴堆积成 $[(\text{YO})(\text{CuO}_2)][(\text{BaO})(\text{CuO}_2)][(\text{BaO})(\text{CuO}_2)]$ 结构, 然后再失去 $(2 + \delta)$ 个氧原子所组成。在两个氧空位中, 一个由 Y-O 平面完全失去氧原子所构成, 另一个由位于两 Ba-O 层之间的 CuO_2 面上 $(1/2, 0, 0)$ 点的一对氧原子缺位所构成。氧空位的这种分布方式, 必然决定了晶体结构的正交对称性以及单胞中存在两种不同环境的铜原子。位于 $2q(0, 0, 0.3556)$ 的 Cu_2 原子和两个位于 $2s(0.5, 0, 0.3773)$ 的 O_2 原子, 两个位于 $2r(0, 0.5, 0.3789)$ 的 O_3 原子, 以及一个位于 $2q(0, 0, 0.1584)$ 的轴向 O_4 原子间组成了五配位四方单锥。面内 $\text{Cu}_2\text{—O}_2$ 和 $\text{Cu}_2\text{—O}_3$ 键长分别为 0.1928 nm 和 0.1962 nm , 而面外 $\text{Cu}_2\text{—O}_4$ 键长约 0.2303 nm 。由于相邻 Y 平面上的氧缺位, $\text{O}(2)$ 和 $\text{O}(3)$ 将向 Y 层方向位移, 引起了 CuO_2 面的轻微扭曲。此外位于 $1a(0, 0, 0)$ 的 Cu_1 原子和两个位于 $1e(0, 0.5, 0)$ 的链 O_1 原子以及两轴向 O_4 原子间沿 b 轴组成了平面四边形。轴向 $\text{Cu}_1\text{—O}_4$ 和链 $\text{Cu}_1\text{—O}_1$ 键长分别为 0.1850 nm 和 0.1943 nm , CuO_2 面和 Cu—O 链间靠轴向 O_4 原子相互连接, 这种结构安排决定了面链间存在较弱的相互作用。位于单胞中心 $1h(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置的 Y 原子使两个 CuO_2 面相互隔开, 而 Ba 原子位于 $2t(0.5, 0.5, 0.1843)$ 位置。各原子在单胞中的几何位置必然会影响到其电性质。LAPW 方法对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 正交相计算^[15-17] 表明(图 2b), 在反键区, Fermi 能级以下 0.6 eV 范围内的带主要来自于 Cu—O 链, 而起源于 CuO_2 面的能带与 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 体系中的相应能带非常相似, 且大部分位于较 Cu—O 链带稍低的位置, 这是由面和链内 Cu—O 键长的差异所决定的。共有四条带穿越 E_f , 其中的两条强色散带来源于 CuO_2 面, 由面内 $\text{Cu}(3d_{x^2-y^2})$, $\text{O}_2(p_x)$ 和 $\text{O}_3(p_y)$ 轨道反键重叠所组成, 具有明显的二维特征, 且接近于半充满。另一条强色散的带来源于一维 Cu—O 链, 由链 $\text{Cu}_1(d_{z^2-y^2})$ 和 $\text{O}_1(p_y)$ 以及 $\text{O}_4(p_z)$ 反键结合所组成, 接近于全空。最后一条比较平坦的, 靠近 E_f 的带是由链 $\text{Cu}_1(d_{xy})$ 和 $\text{O}_1(p_x)$ 以及 $\text{O}_4(p_y)$ 轨道 π 键结合所组成, 接近于全充满。由于这条 π 键带位于十分靠近 E_f 的位置, 对 E_f 附近的态密度贡献较大, 使得 E_f 处的态密度 $N(E_f)$ 对于 E_f 的具体位置十分敏感。计算表明, 对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 化合物, $\delta = 0$ 时, $N(E_f) = 1.13 \text{ States/eV—Cu atom}$, 当 δ 增加到 0.1 时(相当于增加 E_f), $N(E_f)$ 降低到 $0.87 \text{ States/eV—Cu atom}$ 。一般说来, 降低 $N(E_f)$ 相当于减少体系的金属性。这与实验上发现体系的超导性随 δ 增加而减弱的结论相一致。此外态密度的计算还表明, 尽管来自于 CuO_2 面和 Cu—O 链上各原子的部分态密度曲线轮廓非常相似, 但是 CuO_2 面带, 带宽约 9 eV 向低能区延伸到 -7 eV 左右。而 Cu—O 链带, 带宽约 7.5 eV , 向下仅延伸到 -5.5 eV 。这是由于二维 CuO_2 面比一维 Cu—O 链具有更大的电子态离域范围所导致的。Fermi 级附近的电荷密度图表明, Y 和 Ba 离子几乎完全电离成 Y^{3+} 和 Ba^{2+} , 对价电荷密度贡献很小, 可以解释为什么用强磁性稀土离子替代 Y 仍使体系保持很高 T_c 的超导性。

1.3 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系

Michel 等人^[18] 成功地采用铋取代了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中的镧, 发现了 Bi-Sr-Cu-O 的

超导性, T_c 约 22 K。基于这个成果, 1988 年 2 月, Maeda 等人^[19] 在 Bi-Sr-Cu-O 体系中掺入钙, 发现了 80 K 和 110 K 两超导转变台阶。这是人们首次在不含稀土元素的体系中发现的高温超导化合物。随后的实验证实其组成可以表示为 $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 。这些化合物可以看成是由食盐型 Bi-O 双层和钙钛矿型碱土金属 (铜氧层) 块沿 c 轴交替排列所组成。 n 每增加 1, 相当于加入一个缺氧钙钛矿型 CaCuO_2 块。由于存在较强的调制现象, 其晶体结构很难表征。文献^[20-27] 报导的结果各不相同。在这个体系中, $n=1$ 和 2 的化合物能获得较纯的单相, 加热约一周时间才能制备出 $n=3$ 的纯相。最初的 X-射线粉末衍射表明, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 具有四方对称性 ($I4/mmm$, $a=0.38097\text{ nm}$, $c=2.4607\text{ nm}$ ^[20])。随后文献^[21] 认为, 它属于正交晶系 ($Amaa$, $a=0.5392\text{ nm}$, $b=0.5394\text{ nm}$, $c=2.4537\text{ nm}$), 而 Torardi^[22] 等人的 X-射线单晶衍射结果也给出了正交结构 ($Amaa$, $a=0.5362\text{ nm}$, $b=0.5374\text{ nm}$, $c=2.4622\text{ nm}$)。来自于 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的结构数据更为分散, Subramanian 等人^[23] 首先确定它属于正交晶系 ($Amaa$, $a=0.3399\text{ nm}$, $b=0.5414\text{ nm}$, $c=3.0904\text{ nm}$), Sunshine^[24] 却认为空间群为 $Fmmm$, 其它作者给出了不同的空间群 $Cccm$ ^[25], $Bbmb$ ^[26] 以及 Aaa ^[27] 等。我们以 Sunshine 等人^[24] 报导的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 晶体学数据为基础, 介绍这一体系的晶体结构和能带特征。这个化合物的单胞 (和图 1c 中 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 很相似) 中包含两个由 Ca 层分隔的 CuO_2 面以及一个食盐型 Bi_2O_2 层, SrO 单层位于 $(\text{CuO}_2) \cdot \text{Ca} \cdot (\text{CuO}_2)$ 块和 Bi_2O_2 层之间, 将它们分开。其晶体结构可以看成是 La_2CuO_4 单胞中的食盐型 La_2O_2 层被食盐型 $(\text{SrO}) \cdot (\text{Bi}_2\text{O}_2) \cdot (\text{SrO})$ 层所取代, 而 La_2CuO_4 中单个 CuO_2 面被 $(\text{CuO}_2) \cdot \text{Ca} \cdot (\text{CuO}_2)$ 块所取代后构成。单胞含一个化学式, 各原子占据如下位置: Bi 8i (0,0,0.1989), Sr 8i (0,0.5,0.1091), Ca 4b (0,0.5,0), Cu 8i (0,0,0.0543), O1 16j (0.25, 0.25, 0.051), O2 8i (0,0.5, 0.198), O3 8i (0,0,0.120)。LAPW^[28-30] 和 LMTO^[31-32] 方法给出了很类似的电子结构计算结果, 见图 2c。其中, 两条几乎简并的 Cu d -O p 反键带穿过 E_f , 来源于两个 CuO_2 面。由于两 CuO_2 面被 Ca 层隔开, 波函数间耦合较小, 故两 Cu d -O p 带几乎重叠。此外, 由 Bi 6p 和 O2 以及 O3 2p 轨道组成的 Bi-O 反键带大部分位于比 E_f 高 2—3 eV 的能量范围内, 但是其中两条 Bi 6 $p_{x,y}$ -O 2 $p_{x,y}$ 反键带底部在波矢量 Γ -Z 区刚好落到 E_f 之下, 形成电子壳。它有利于把 CuO_2 面的电子电荷转移到 Bi-O 层上去, 来加强 CuO_2 面的氧化。态密度的计算表明, Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 具有很强的离子性, 因此对价带的 DOS 贡献很小。而 Fermi 能级附近的电子态除来自于 CuO_2 面内 Cu 和 O1 的贡献外, 还来自于 Bi-O 层内 Bi 和 O2 以及连接 Bi-O 层和 CuO_2 面的 O3 原子的贡献。这就是说, CuO_2 面和 Bi-O 层均提供引起超导的载流子。电荷密度图的结果清楚表明, 近邻 Bi-O 双层之间的电子云重叠较少, 反映了 Bi-O 双层间较弱的化学键, 也就解释了含铋超导材料的易解离性。此外, Sterne 和 Wang^[33] 采用 LMTO 方法, 计算和比较了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 的能带结构。他们认为, 形成 Bi 6p 带电子壳导致了金属型 Bi-O 层。这种金属型 Bi-O 层的存在不仅起到从载流 CuO_2 面取走空穴的作用, 还促使了超导对沿 c 轴的附加作用, 从而有利于形成高 T_c 。我们采用基于 EHMO 的紧束缚近似方法^[34,35] 计算了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 的电子结构, 并探讨了结构调制以及 CuO_2 面内氧呼吸式振动对价带的影响。计算结果表明, 结构调制引起了 Bi 6p-O 2p 反键带变窄和分裂, 并且移向低能区, 从而有利于形成 Bi 6p 带电子壳, 来增大 CuO_2 面的空穴浓度。而 CuO_2 面内氧呼吸式畸变导致 Cu $d_{x^2-y^2}$ -O $p_{x,y}$ 反键带在 E_f 附近的分裂以及 Cu-O 复合物间电荷振荡。电荷振荡会诱导传导电子间的相互吸引来形成超导对。

1.4 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系

在 Maeda 等人报导了含铋铜氧化物的高温超导性后不久, Sheng 等人^[36]用铈取代铋, 钡取代锶, 揭示了 Tl-Ba-Ca-Cu-O 超导体系。随后的研究表明, 其组成可以表示为 $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ ($m=1, 2$)。TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} 中含有食盐型 Tl-O 单层, 且 $n=2$ 和 3 化合物的转变温度分别为 90 K 和 115 K。而 Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} 中含有 Tl-O 双层, 其 $n=1, 2, 3$ 成员的超导转变温度各为 80 K, 110 K, 125 K, 明显高于含 Tl-O 单层相应化合物的 T_c 值。随着 n 值的继续增大, T_c 不会进一步升高。这个体系, 调制较弱, 结构稳定。在含 Tl-O 双层的序列中, $n=1$ 的成员 Tl₂Ba₂CuO₆, 单晶 X-射线衍射^[37]认为它属于四方晶系 ($I4/mmm$, $a=0.3866$ nm, $c=2.3239$ nm), 而粉末中子衍射却给出了正交对称性^[38] ($A2aa$, $a=0.54684$ nm, $b=0.54727$ nm, $c=2.32382$ nm)。这可能与制样过程中的化学配比有关。 $n=2$ 的成员 Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ 中含有由 Ca 平面隔开的两 CuO₂ 面以及一个食盐型 Tl₂O₂ 层, BaO 单层在 (CuO₂) · Ca · (CuO₂) 块和 Tl₂O₂ 层之间, 将它们隔开, 见图 1c。Subramanian^[39]给出了它的单晶结构数据 ($I4/mmm$, $a=0.3855$ nm, $c=2.9318$ nm), 各原子占据如下位置, Tl 4e (0,0,0.2136), Ba 4e (0.5,0.5,0.1218), Ca 2b (0.5,0.5,0), Cu 4e (0,0,0.0540), O1 8q (0,0.5,0.0531), O2 4e (0,0,0.1461), O3 4e (0,0,0.2815)。而其它一些作者^[40-42]使用粉末中子衍射和粉末 X-射线衍射也给出了类似的结果。 $n=3$ 的化合物 Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ 相当于在 $n=2$ 的结构中加入 CaCuO₂ 块, 各层沿 c 轴的排列顺序为 CuO₂-Ca-CuO₂-Ca-CuO₂-BaO-Tl₂O₂-BaO-CuO₂-CaCuO₂-Ca-CuO₂。它保持了 $n=2$ 晶体的对称性, 仅引起晶胞 c 参数的拉长, 其结构为 ($I4/mmm$, $a=0.3850$ nm, $c=3.588$ nm^[43])。采用 LAPW 方法对这个序列 $n=1, 2, 3, 4$ 成员的电子结构计算已经在文献^[44-46]中报导过。我们以 $n=2$ 成员为例, 介绍其电子结构的主要特征。它们和含铋材料的电子结构 (图 2c) 非常类似, 能带具有很强的二维特征, 沿 Γ -Z 方向, 最高被占轨道和最低空轨道间能量的改变仅有 0.2 eV 这可能与缺氧钙平面将 CuO₂ 面隔开, 引起 c 轴方向层与层之间相互作用的减弱有关系。在一组完全被占 Cu 3d-O 2p 带之上, 有两条沿 Γ -X 方向强色散的 Cu-O 杂化带穿过 E_f , 它来源于两 CuO₂ 面, 由面内 Cu 3d_{x²-y²}-O 2p_{x,y} 反键重叠所组成。另两条由 Tl 6s 轨道和 O 2p 轨道组成的反键带, 大部分位于 E_f 之上, 但其底部在波矢量 Γ 处降到 E_f 之下, 形成电子壳, 来加强 CuO₂ 面的氧化。Hammann 和 Mattheiss^[44]认为, 这两条 Tl 6s 带的位置非常敏感于面外 Tl-O2 和 Tl-O3 键长。大的 Tl-O 键长将引起带向低能区位移, 伴随着更多电子的填充, 而小的 Tl-O 键长会导致形成绝缘型 Tl-O 层。来自于电荷密度图的结果显示出, 沿 z 轴方向的面外 Tl-O 键要比 x, y 平面内的面内 Tl-O 键强, 它解释了 Tl-O 层与 Bi-O 层不同的物理化学特征, 即含铋比含铋超导材料具有更小的解离性。此外, 态密度曲线也给出了与含铋材料非常类似的结论。Ba 和 Ca 保持强离子性, 对价带的 DOS 贡献很小。而 E_f 附近的 DOS 主要来自于二维 CuO₂ 面上 Cu 和 O1 原子的贡献, 还有少量 Tl₂O₂ 层上 Tl, O2 和 O3 原子的贡献。即 CuO₂ 面和 Tl₂O₂ 层共同参与了超导过程。在 TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} 序列中, $n=2, 3$ 化合物的晶体结构已经在文献^[47-49]中给出, 它们均属于简单四方格子 ($P4/mmm$, $n=2$ 时, $a=0.38566$ nm, $c=1.2754$ nm^[47], $n=3$ 时, $a=0.385$ nm, $c=1.5913$ nm^[48]), Tl-O 单层存在轻微的结构畸变, 使各原子的局部环境并非真正的四方对称性。电子结构计算表明^[50,51], 其能带非常类似于含 Tl-O 双层化合物能带结果, 但最主要的差别是, 一条 Tl 6s-O 2p 反键带位于 E_f 之上约 2 eV 处, 其底部很难降低到 E_f 之下。

这就是说, 在含有 Tl-O 单层的铜氧化物超导体中, Tl 6s 带并未起到从 CuO_2 面取走电子的作用。以上这些对空穴型超导材料进行的电子结构计算表明, 在高 T_c 超导体中, 必须存在提供载流子的二维 CuO_2 面, 还需要如一维 Cu-O 链, Bi-O 或 Tl-O 双层等能从 $\text{Cu } d_{x^2-y^2}$ 带取走电子的极化介质层。或者通过阳离子取代, 点阵缺陷, 以及添加过量氧等化学手段来氧化 CuO_2 面, 从而实现体系的高温超导性。

1.5 Nd(Ce, Sr)-Cu-O 体系

我们知道, 在 Y-Ba-Cu-O 体系中, 用三价稀土离子取代元素钇对其超导转变温度和晶体结构影响甚微。然而, 对于 La_2CuO_4 序列用三价稀土元素如 Nd, Pr, Sm, Gd, Eu 等替代元素钇后会起晶体结构的显著改变。以 Nd 取代 La 为例, 生成的化合物 Nd_2CuO_4 , 不能通过添加空穴来实现高温超导, 而需要用 Ce, Th 等四价离子部分取代 Nd 向体系添加电子来实现超导转变, 转变温度约 20—30 K^[52,53]。这一新体系的发现拓宽了人们对超导现象的认识。随后进行的晶体结构测定表明, 它具有体心四方对称性 ($I4/mmm$, $a = 0.395 \text{ nm}$, $c = 1.207 \text{ nm}$ ^[53])。各原子占据如下位置 Nd $4e(0, 0, 0.3513)$, Cu $2a(0, 0, 0)$, O1 $4c(0, 0.5, 0)$, O2 $4d(0, 0.5, 0.25)$, 见图1d。我们把 Nd_2CuO_4 和 La_2CuO_4 单胞相比较后发现, Nd 完全取代 La 引起了 La_2CuO_4 的 Cu-O 配位八面体中轴向氧原子位移到四方单胞的面上位置, 而保持 CuO_2 面不动, 这使体系更具有二维特征。电子结构计算^[54,55]给出了与 La_2CuO_4 非常类似的结果。即一条强色散 Cu $d-O$ p 反键带穿过 E_f 。主要差别是, 在 La_2CuO_4 中紧邻 E_f 的被占 Cu $d_{x^2-y^2}-O$ p_z 反键态在 Nd_2CuO_4 中出现为 O p 态, 这是由于轴向氧原子位移到面位置减弱了它与铜原子的相互作用所导致的。电子型超导体和空穴型超导体具有非常类似的能带结构, 证实了用 Fermi 液体理论来描述高 T_c 超导材料的正常金属态是可行的, 它还表明, 能带结果应该作为建立超导模型的第一步。

2 量子化学簇计算

能带结果给出了各原子在周期性势场中的运动状态。然而, 对从晶胞中抽出来的有代表性原子簇进行量子化学计算, 可以获得这些原子局部电子态的详细信息, 有助于理解这些材料复杂的物理化学特征, 因而受到了人们的普遍重视。Guo 等人^[56]采用 generalized valence-bond (GVB) 法对代表 La_2CuO_4 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相的 Cu_2O_{11} (CuO_2 面), Cu_3O_{10} (Cu-O 链) 以及 Cu_3O_{12} (两个 CuO_2 面夹一个 Cu-O 链) 簇进行了量子化学计算。结果表明, 铜离子具有 d^9 构型, 添加的空穴主要位于两个铜原子之间的氧位置上, 且具有 $p \pi$ 对称性。氧 $p \pi$ 空穴在面或链内从一点到另一点的跃迁是引起超导的直接原因。Adachi 等人^[57]对分别代表 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 相的 $\text{Cu}_3\text{O}_{12}^{7-}$ 和 $\text{Cu}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 进行 DV-X α 分子轨道计算, 得到了与 Guo 等人类似的结论。即 Cu d 和 O p 轨道能级非常接近, 导致铜氧之间形成很强的共价键。添加的空穴主要位于 CuO_2 面内氧 $p \pi$ 轨道上, 且与铜形成 $\text{O}^- - \text{Cu}^+ - \text{O}^-$ 键。Saalfrank^[58]使用 *ab initio* Hartree Fock 方法, 研究了添加碱土金属元素 (Ba, Sr, Ca) 对 La_2CuO_4 化学键性质的影响。他们的结果显示, 添加这些元素增大了体系的共价键成分, 而且空穴主要添加在 CuO_2 面内的氧 Sigma p 轨道上。同样采用 *ab initio* 方法, Martin^[59]等对代表 CuO_2 面的 $\text{Cu}_4\text{O}_{12}^{8-}$ 进行了量子化学计算, 其结果却认为, 从能量上考虑, 空穴既可以添加在铜位置, 形成 $(\text{Cu}^{3+}\text{O}^{2-})$ 态, 也可以添加在氧位置, 形成 $(\text{Cu}^{2+}\text{O}^-)$ 态。我们采用 Fenske Hall MO 法对模拟 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导相的 $\text{Cu}_3\text{O}_{12}^{7-}$ 簇进行了电子结构计算^[60], 结果表明, 价级主要由 Cu d

和 O p 轨道所组成, 且含较大的 O p 成分。Cu²⁺ 很难氧化成 Cu³⁺, 氧化发生在氧位置。铜氧之间存在较强的共价键, 特别是链 Cu(1)和轴向 O(4)原子间具有更大的电子云重叠。这一结论支持空穴-自旋作用模型, 还可以被用来分析其它超导理论。

3 晶体结构模拟计算

为了更深入了解晶胞中各原子之间相互作用的情况, Whangbo 等人^[61-63]首先利用分子力学方法, 对 La₂CuO₄ 和 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的晶体结构进行了模拟计算。他们的结果表明, 在 La₂CuO₄ 中, 正交相比四方相稳定(能量差约 7.74 kJ·mol⁻¹)。四方向正交的相变并不是因为 Peierls 畸变引起的, 而是由于离子之间存在较强的作用力导致的。根据不同的氧含量, 对 YBa₂Cu₃O_{7-x} 系列化合物的结构计算与实验值吻合很好。它揭示出, 形成 b 轴方向的一维 Cu-O 链, 从能量最低的角度考虑是为了避免与 Cu1 配位的氧原子成直角(或者 T 型)构型。Islam^[64]利用类似的势能函数模型, 并考虑到 Cu-O 键的弯曲振动, 对 La₂CuO₄ 分别进行了静态和动态的结构模拟。计算得到的振动频率均为正值, 表明四方相稳定, 这与实验事实相矛盾。然而它预言, 轴向 Oz 具有一个软化声子的范围, 这与实验结果相一致。Baetzold^[65]使用势能函数模型, 拟合了 YBa₂Cu₃O₇ 的晶体结构。根据缺陷能的数值, 他预言, 氧缺位和氧空穴最容易添加在链氧位置上, 而 Cu²⁺ 的氧化最容易发生在面铜位置。如果向体系掺杂, 则二价杂质离子如 Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 等容易占据面铜位置, 三价阳离子如 Al³⁺, Fe³⁺, Cd³⁺ 等倾向于进入链铜位置, 阴离子如 F⁻, Cl⁻, S²⁻ 等容易取代链上的氧原子。这些结论与实验事实相符合。我们^[66]使用经典原子间势, 对含 T1-O 单层的系列化合物 T1Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}($n=1, 2, 3, 4$) 进行了结构模拟。其结果预言, 随 CuO₂ 面个数增多, Cu(1)-O(2) 距离缩短, T1-O(2) 距离拉长。加入缺氧 CaCuO₂ 块, 造成了 Cu(1)-O(1) 面周围的极化环境, 它有利于诱导 CuO₂ 面内传导电子间相互吸引而形成超导对。

以上我们简单介绍了近三年来在高 T_c 超导体电子结构计算方面的一些主要成果。这些研究从理论上能够解释超导体的许多物理化学性质如点阵失稳性, 声子谱^[67]以及正电子湮没谱^[68]等。这对于探索超导电性的起因, 帮助寻找更高 T_c 的超导材料都具有重要意义。然而基于单电子近似的能带计算也有许多不足之处, 例如 La₂CuO₄ 基态呈反铁磁绝缘特征, 而能带计算却预言它具有金属性, 这是由铜氧化物中存在很强的电子间相互排斥所导致的。因此, Ladik 等人^[69]采用多电子波函数, 对 YBa₂Cu₃O₇ 中的 Cu-O 簇进行了 *ab initio* 晶体轨道计算。结果表明, 对于二维 CuO₂ 面, Fermi 级穿越 O $2p_z$ 轨道组成的强色散带, 而 Cu $3d$ 带色散很小, 且充满电子。这预示着 Cu $3d$ 带上定域电子的极化将诱发 O $2p$ 带上流动电子的有效吸引而成对。考虑电子相关效应引起 Cu $3d$ 带进一步变窄, 更有利于 Cu $3d$ 电子的极化和体系的超导性。对 (Cu-O)₂ 链的自旋极化计算表明, 两个氧的净自旋相反, 解释了这些材料的反铁磁行为。当然, 有关相关效应和能带以及超导电性间的联系, 还在继续探讨之中。

参 考 文 献

- 1 Bednorz J G, Muller K A. *Z. Phys.*, 1986, B64: 189
- 2 Grande von B, Muller-Buschbaum HK, Schweizer M. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1977, 428: 120
- 3 Jorgensen J D, Schuttler H B, Hinks D G. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 1024
- 4 Xu J H, Watson-Yang T J, Yu J, Freeman A J. *Phys. Lett.*, 1987, A120: 489
- 5 Pickett W E, Krakauer H. *Phys. Rev.*, 1987, B35: 7252

- 6 Mattheiss L F. *Phys.Rev.Lett.*, 1987, 58, 1028
- 7 Leung T C, Wang X W, Harmon B N. *Phys. Rev.*, 1988, B37, 384
- 8 Jorgensen J D. *Jpn. J., Appl.Phys.*, 1987, 26, 2017
- 9 Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 908
- 10 Beno M A, Soderholm L, Capone D W, Hinks D G. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51, 57
- 11 Tang Youqi, Zhang Yufen, Lin Bingxiong. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1988, 4 (3), 234
- 12 Francois M, Walker E, Jorda J L. *Solid State Commun.*, 1987, 63, 1149
- 13 Lepage Y, Mckinnon W R, Tarascon J M. *Phys.Rev.*, 1987, B35, 7245
- 14 Siegrist T, Sunshine S, Murphy D W, Cava R J. *Phys.Rev.*, 1987, B35, 7245
- 15 Massidda S, Yu J, Freeman A J, Koelling D D. *Physica C*, 1987, 122, 198
- 16 Yu J, Massidda S, Freeman A.J. *Phys. Lett. A*, 1987, 122, 203
- 17 Mattheiss L F, Hamann D R. *Solid State Commun.*, 1988, 63, 395
- 18 Michel C, Hervieu M, Borel M M, Grandin A. *Z. Phys.*, 1987, B68, 421
- 19 Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T. *Jpn.J. Appl. Phys Lett.*, 1988, 27, L209
- 20 Torrance J B, Tokura Y, Laplaca S J, Huang T C. *Solid State Commun.*, 1988, 66, 703
- 21 Schnering Von H G, Walz L, Schwarz M. *Angew.Chem. (Int. Ed.Engl.)*, 1988, 27, 574
- 22 Torardi C C, Subramanian M A, Calabrese M A. *Phys. Rev.*, 1988, B38, 225
- 23 Subramanian M A, Torardi C C, Calabrese J C. *Science*, 1988, 239, 1015
- 24 Sunshine S A, Siegrist T, Schneemeyer L F. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 893
- 25 Gao Y, Lee P, Coppens P, Subramanian M A. *Science*, 1988, 241, 954
- 26 Imai K, Nakai I, Kawashima T, Sueno S. *Jpn.J. Appl.Phys.Lett.*, 1988, 27, L1661
- 27 Bordet P, Capponi J J, Chaillout C, Chenavas J. *Physica C*, 1988, 156, 189
- 28 Krakauer H, Fickett W E. *Phys.Rev.Lett.*, 1988, 60, 1665
- 29 Massidda S, Yu J, Freeman A J. *Physica C*, 1988, 152, 251
- 30 Mattheiss L F, Hamann D R. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 5012
- 31 Hybertsen M S, Mattheiss L F. *Phys. Rev.Lett.*, 1988, 60, 1661
- 32 Herman F, Kasowski R V, Hsu W Y. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 204
- 33 Sterne P A, Wang C S. *Phys.*, 1988, C21, L949
- 34 Chen Xue-an, Chen Zhi-fang, Fu Heng, Tang You-qi, Zhu Min-hui. *J. Phys. Chem.Solids.* 1990, 51 (9), 1137
- 35 Chen Xue-an, Fu Heng, Tang You-qi, Zhu Min-hui, *J.Phys.Chem.Solids.*, 1991 Submitted
- 36 Sheng Z Z, Hermann A M. *Nature*, 1988, 332, 55
- 37 Torardi C C, Subramanian M A, Calabrese J C. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 225
- 38 Hewat A W, Bordet P, Capponi J J, Chaillout C. *Physica C*, 1988, 156, 369
- 39 Subramanian M A, Calabrese J C, Torardi C C. *Nature*, 1988, 332, 420
- 40 Tang You-qi, Lin Bing-xiong. *Mod.Phys.Lett.*, 1988, B2, 799
- 41 Hewat A W, Hewat E A, Brynestad J, Mook H A. *Physica C*, 1988, 152, 438
- 42 Sequeira A, Rajagopal H, Gopalakrishnan I K. *Physica C*, 1988, 156, 599
- 43 Torardi C C, Subramanian M A, Calabrese J C. *Science*, 1988, 240, 631
- 44 Hamann D R, Mattheiss L F. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 5138
- 45 Yu J, Massidda S, Freeman A J. *Physica C*, 1988, 152, 273
- 46 Kasowski R V, Hsu W Y, Herman F. *Phys.Rev.*, 1988, B38, 6470
- 47 Morosin B, Ginley D S, Hlava P F, Car M J. *Physica C*, 1988, 152, 413
- 48 Subramanian M A, Parise J B, Calabrese J C. *J.Solid State Chem.*, 1988, 77, 192
- 49 Morosin B, Ginley D S, Schirber J E, Venturini E L. *Physica C*, 1988, 156, 587
- 50 Mattheiss L F. *Phys.Rev.*, 1990, B42, 10108

- 51 Jung D, Whangbo M H, Herron N, Torardi C C. *Physica C*, 1989, 160: 381
- 52 Takadgi H, Uchida S, Tokura Y. *Phys. Rev.Lett.*, 1989, 62: 1197
- 53 Tokura Y, Takagi H, Uchida S. *Nature*, 1989, 337: 345
- 54 Massidda S, Hamada N, Yu J, Freeman A J. *Physica C*, 1989, 157: 571
- 55 Gupta R P, Gupta M. *Physica C*, 1989, 160: 129
- 56 Guo Y, Langlois J M, Goddard W A. *Science*, 1988, 239: 896
- 57 Adachi H, Takano M. *Physica C*, 1989, 157: 169
- 58 Saalfrank P, Abdel-Raouf M A, Ladik J, Wood R F. *Phys. Rev.*, 1990, B41: 8824
- 59 Martin R L, Saxe P W. *Int.J.Quantum Chem. Symp.*, 1988, 22: 237
- 60 Chen Xue-an, Chen Zhi-fang, Fu Heng, Tang You-qi, Ye Xue-qi, Zhu Min-hui, *Solid State Commun.*, 1991, 77 (9) : 703
- 61 Evain M, Whangbo M H, Beno M A, Williams J M. *J.Am.Chem.Soc.*, 1988, 110: 614
- 62 Evain M, Whangbo M H, Beno M A, Geiser V. *J.Am.Chem.Soc.*, 1987, 109: 7917
- 63 Whangbo M H, Evain M, Beno M A, Geiser U. *Inorg. Chem.*, 1988, 27: 467
- 64 Islam M S, Leslie M, Tomlinson S M, Catlow C R A. *J.Phys. C.*, 1988, 21: L109
- 65 Baetzold R C. *Phys.Rev.*, 1988, B38: 11304
- 66 Chen Xue-an, Chen Zhi-fang, Fu Heng, Tang You-qi, *Solid State Commun.*, 1990, 73(10): 683
- 67 Pickett W E. *Rev Mod Phys.*, 1989, 61: 433
- 68 Friedel J, Orsay High-Tc Superconductivity Preprints, 1989, Vol.12
- 69 Ladik J J, Saalfrank P, Wood R F. *Int.J.Quantum. Chem. Symp.*, 1989, 36 (23) : 621