

Cu³⁺ 在高温超导体 YBa₂Cu₃O_{7-x} 中存在吗?

赵良仲

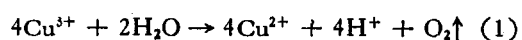
(中国科学院化学研究所)

本文简要地评述了高温超导体 YBa₂Cu₃O_{7-x} 中是否存在 Cu³⁺ 的各种研究结果和存在的争议,介绍了这方面研究的某些新进展。

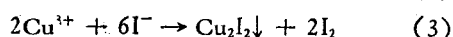
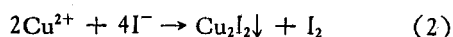
自从 Ba-La-Cu-O 和 Y-Ba-Cu-O 等高温超导体被发现以来,为了阐明高温超导机理,人们在实验上和理论上已做了大量工作。铜原子的价态研究是这些工作中的一部分。对于 Ba-La-Cu-O 体系而言,由于纯粹二价铜化合物 La₂CuO₄ 中的三价镧离子部分地被二价钡离子取代,人们曾推测将有三价铜离子生成以保持分子中正负化合价平衡,并推测 Cu²⁺/Cu³⁺ 混合价态是导致该体系呈现高温超导性的原因^[1]。在具有更高临界温度的 Y-Ba-Cu-O 体系被发现以后,人们对于三价铜的研究给予了更多的注意。从晶体结构上考虑, X 射线衍射、中子衍射和高分辨透射电镜分别证明了 YBa₂Cu₃O_{7-x} 超导体是一种缺氧钙钛矿结构的变型,其中铜离子位于两种不等同的位置上: Cu(1)位于两个 Ba-O 平面之间,它由 *b-c* 平面内的 O(1) 和 O(4) 配位; Cu(2) 则由 *a-b* 平面内的 O(2) 和 O(3) 配位。Cu(2)-O(1) 的距离 (~2.3 Å) 远大于 Cu(2)-O(2, 3) 的距离 (~1.94 Å), 后者的配位情形与 CuO 相似; Cu(1)-O(4) 的距离大约是 1.94 Å, Cu(1)-O(1) 的距离只有 1.86 Å, 其情形与 NaCuO₂ 中的 Cu³⁺ 相似。因此人们认为 Cu(2) 是 +2 价, Cu(1) 是 +3 价。如果超导体中其他离子采用稳定的价态,即 Y³⁺, Ba²⁺ 和 O²⁻, 则根据正负化合价代数和为零的规则可知, YBa₂Cu₃O₇ 中 Cu³⁺:Cu²⁺ 的比率为 1:2, 即大约有 33% 的铜离子以 +3 价存在。如果将超导体高温(600℃ 以上)淬火,则 O(4) 可以失去,当 $x = 0.5$ 时,

Cu(1)被全部还原成 +2 价,此时晶体结构变成四方型。当 $x \geq 0.5$ 时,超导性变差直至消失。所以,从晶体结构上考虑 Cu³⁺ 似乎是存在的,而且它与超导性有关。从微观机制上考虑,一种假设认为,由于发生 Jahn-Teller 效应的 Cu²⁺ 和无 Jahn-Teller 效应的 Cu³⁺ 同时存在,它们之间的巡游电子的运动造成晶格交替畸变,使电子-声子相互作用增强,临界温度提高。因此 Cu³⁺ 若存在,对解释超导机理有利。但是, Cu³⁺ 是否存在最终必须用实验来证明。在试图检测 Cu³⁺ 的实验工作方面,较早的工作主要是根据电子能谱的 Cu2p 谱线较宽,利用谱峰分解程序指认样品中存在 Cu³⁺^[2,3]。但是这种方法的可靠性毕竟有限,其原因是谱峰增宽或不对称可以受多种因素影响。例如,高温超导体在室温下也具有良好的导电性,而高温超导体表面又极易与空气中的 H₂O 和 CO₂ 作用生成碳酸盐等绝缘微区,在导电微区和绝缘微区共存的情况下,电子能谱测试很容易发生不均匀荷电效应(尤其是在样品接地的情况下),从而使谱峰增宽或呈不对称^[4]。为了进一步寻找 Cu³⁺ 存在的证据,Steiner 等^[5]合成和测试了含 Cu³⁺ 的化合物 NaCuO₂, 并将它的 Cu2p 电子能谱与 CuO, La₂CuO₄ 和 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的谱加以比较。结果表明, YBa₂Cu₃O_{7-x} 超导体的 Cu2p 电子能谱与 CuO 和 La₂CuO₄ 的基本相似,而 Cu³⁺ 的谱线则与它们很不相同, Cu³⁺ 的 2p 谱线宽度 (FWHM) 大约是 CuO 的一半, 2p_{3/2} 电子结合能比 CuO 的高约 1.3eV, 而且它的猝激 (shake

up)伴峰很弱。这就是说,如果超导体中确有 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}(1:2)$ 混合价态存在,在 $\text{Cu}2p$ 谱中是可以检测到的,但实验中并未观察到 Cu^{3+} 的存在。其他 X 射线光电子能谱测试^[6-8]和 X 射线吸收光谱测试^[9]也没有检测到 Cu^{3+} 。因此,三价铜离子的存在受到怀疑。后来 Shen 等人^[7]和 Steiner 等人^[10]在分析 Cu-O 原子簇能级图的基础上指出,电子组态为 d^8 的 Cu^{3+} 在能量上比 Cu^{2+} 加上氧离子空穴(电子组态为 d^8L^{-1} , L^{-1} 代表带有一个空穴的氧离子)要高得多,因此 Cu^{3+} 不稳定,难以存在。另一些研究^[11-13]也从不同的角度提出了相似的观点。由于二价铜离子加上氧离子空穴的论点比较符合实验,所以已被很多人接受。尽管如此,为了使“超导体中不存在 Cu^{3+} 离子”的论点更令人信服,还需要更多的实验证据。例如,就在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的晶体结构被确定不久,人们已建立了几种化学方法,特别是碘量滴定法^[14,15]对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中的 Cu^{3+} 离子进行了定量分析。在碘量滴定中,将超导体粉末溶于稀酸,在加热至沸点的情况下,使 Cu^{3+} 还原成 Cu^{2+} ,同时放出氧气:



然后加入 KI ,它被 Cu^{2+} 定量氧化成 I_2 ,再用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定 I_2 ,并由此推算其总铜含量。在另一实验中,将超导粉末加入含有 KI 的稀酸中,在室温下溶解时, Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 分别将 I^- 氧化成 I_2 :



再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 ,此时得到的是 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的含量。显然,在上述氧化还原反应中,电子得失是整数,也就是说,在溶液中除了 Cu^{2+} 以外,使 I^- 氧化成 I_2 的另一种氧化剂也是实实在在的离子,如果这种离子不是 Cu^{3+} ,那又是什么呢?当超导体溶于无 KI 的稀酸时,迅速放出氧气,如果存在带有空穴的氧离子 $\text{Cu}^{2+}\text{O}^{1-}$,则它的氧是怎样变成二聚态的呢?

最近, Bickley 等人^[16]用毛细管气体测量计和质谱仪测量、分析了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导粉末

溶于稀盐酸时放出的气体成分,证实了它的 90% 为 O_2 , 10% 为 CO_2 , 其氧量正是比分子式 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 多出的那部分氧。逸出的气体中没有 Cl_2 。这证明不存在 Cu^{3+} , 因为若有 Cu^{3+} , 它的还原电位足以从稀盐酸中释放出 Cl_2 气。另一实验证据更有说服力: 当 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体粉末溶于氧同位素标记的水时,从释放的气体中没有检测到质量为 34 或 36 的氧分子。这证明作为溶剂的水相没有被氧化,即前述的反应(1)未发生,也即 Cu^{3+} 不存在,而是证明了放出的气体来自超导体本身。在同一篇文章中,作者还提醒人们注意下述事实,即钡的氧化物在低温(如 450°C)下容易生成过氧化物,后者溶于稀酸时在 Cu^{2+} 离子的催化下能分解放出氧气。Bickley 等人认为,在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中存在高价氧离子 O^{1-} , 而不存在高价铜离子 Cu^{3+} , 前者对超导电性起着关键作用。笔者近来的研究进一步表明,对于 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体和经过相同热处理的有关三元或二元化合物如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{5.5}$, $\text{YBa}_2\text{CuO}_{4.5}$, $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, $\text{YBa}_2\text{O}_{3.5}$ 和 $\text{YCu}_3\text{O}_{4.5}$, 只要其中含有钡,就可用碘量法检测到上述的“另一种氧化剂”,它们溶解于 5% HCl -2% H_3PO_4 混合酸时放出氧气。含铜无钡的化合物则不存在“另一种氧化剂”,溶于混合酸时也不放出气泡。此外,高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 在 950°C 用液氮淬火以后,“另一种氧化剂”不再存在,溶于稀酸时无气泡放出。这些事实说明,除 Cu^{2+} 以外的“另一种氧化剂”与钡有关,而且它必须在低温(如 600°C 或更低)退火条件下生成。据此,我们推测它是与过氧化物类似的物质。实验还表明,在高温超导体中这种类似 O_2^{2-} 的氧的含量明显地高于非超导三元氧化物。至于这种与 O_2^{2-} 类似的氧是来源于未反应的 BaO 退火时生成的 BaO_2 , 还是来源于超导相本身(如 Ba 与 $\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(4)$ 组成的原子团),或者来源于化学吸附的氧,目前还不清楚。

综上所述,关于高温超导体中是否存在三价铜目前虽然还不能下定论,但不存在高价铜
(下转第 479 页)