文章编号：1000-5773(2004)01-0027-09

基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 三元固溶区的范围和晶体结构*

宋功保[1,2]，韩苍穹[2]，梁敬魁[2,3]，饶光辉[2]

（1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川绵阳 621002；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
3. 中国科学院国际材料物理研究中心，辽宁沈阳 110016）

摘要：利用 X 射线衍射分析和 Rietveld 结构精修方法研究了基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 三元固溶区的范围和晶体结构。根据 X 射线分析结果和相消失法，为了保持 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 结构单位晶胞中恒定的氧含量和电价平衡，基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶区的范围可确定为：在 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区的富 Ca 区(Ca/Pr＞1)，其表达式仍可以表示为一般的化学计量式 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$($x=0.4, 0.2, 0$)；在富 Pr 区(Ca/Pr＜1)，其表达式为 $Ca_{1.7}Pr_{2.2}\cdot Cu_5O_{10}$、$Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$，即：$Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区范围从 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 至 $Ca_{1.4}Pr_{2.4}\cdot Cu_5O_{10}$。研究表明：基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶体晶体结构可以看作是正交晶系 $NaCuO_2$ 型亚晶胞的无公度相；$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 亚晶胞的点阵常数为 $a_0=0.28246(7)$ nm，$b_0=0.63693(1)$ nm，$c_0=1.06794(1)$ nm；其正交超结构的点阵常数为 $a=5a_0$，$b=b_0$，$c=5c_0$。$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 的结构也可以用单斜超晶胞来表述，该单斜超晶胞的空间群为 $P2_1/c$，$Z=4$，$a=5a_0$，$b=b_0$，$c=c_0/\sin\beta$，$\beta=104.79°$ 或 $136.60°$，$V=5a_0b_0c_0$。在基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶体晶体结构中，Ca 和 Pr 之间在一定范围内是可以相互替代的，而且它们在结构中的占位是无序的。

关键词：$Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$；三元固溶区；X 射线衍射；Rietveld 结构精修；晶体结构
中图分类号：O76 **文献标识码**：A

1 引 言

基于对 R_2O_3-BaO-CuO 体系的研究，人们发现了大量的具有超导性能的化合物，如超导转变温度在 90 K 左右的 $RBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 化合物[1~12]。然而，$PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 化合物不具有超导性能。研究表明：在 $PrBa_2Cu_3O_{7\pm\delta}$ 晶体结构中，Ca 对 Pr 的部分替代将对其电子输运性能产生非常显著的影响；在高压条件下制备的 $Pr_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ 样品具有转变温度高达 $T_C=97\sim115$ K 的超导电性[13,14]，这些结果表明，Ca 离子掺杂在高 T_C 氧化物超导体中起到了重要作用。为了进一步研究 Ca 离子在高 T_C 氧化物超导体中的作用以及 Pr 与 Ca 的替代关系，作者利用 X 射线粉末衍射分析和 Rietveld 结构精修的方法研究了基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 三元固溶区的范围和晶体结构。

2 样品制备及 XRD 分析

2.1 样品制备

样品采用标准的固相反应法制备。将稀土氧化物 Pr_6O_{11}(纯度大于 99.9%)在 850 ℃进行预处理，

* **收稿日期**：2003-05-24；**修回日期**：2003-09-22
基金项目：国家自然科学基金(50272083)
作者简介：宋功保(1966—)，男，副教授，凝聚态物理博士后，主要研究方向为功能材料的制备、结构、性能及其关系.
E-mail：gbsong931@yahoo.com.cn

以去处可能存在的氢氧化物。将 $CaCO_3$ 和 CuO 在 105～110 ℃下干燥，以除去表面吸附水。然后，将以上原料按化学配比称量、混合、研磨。研磨时将混合后的原料放在玛瑙研钵中，每次研磨不少于半小时，以保证混合均匀。将研磨好的原料压制成直径为 10 mm、厚度为 1～2 mm 的圆片，放在氧化铝坩埚中，在 900 ℃预烧 24 h，然后在 950 ℃烧结 48 h。以上过程重复多次，直至烧结物衍射图谱不发生变化为止。

2.2 粉末 X 射线衍射分析

采用粉末 X 射线衍射仪法进行物相鉴定、点阵常数及晶体结构的测定[15～18]。粉末 X 射线衍射仪为日本理学 D/max-2500 型转靶 X 射线衍射仪；工作条件为 Cu K_α 线，管流 250 mA，管压 50 kV，石墨单色器。用于物相鉴定的数据采用连续扫描方式，扫描速度为 $2\theta=4$ °/min。用于结构精修和晶胞参数测定的数据采用步进扫描的方式，步宽 $2\theta=0.02$ °，时间参数为 1 秒/步。

3 实验结果及讨论

3.1 XRD 分析

为了研究基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 三元固溶区的范围和晶体结构，制备了 $x=0.4$，0.2，0，－0.2 和－0.4 的 $Ca_{2+x}\cdot Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 系列样品，并进行了 X 射线衍射分析(XRD)，其结果列于图 1。

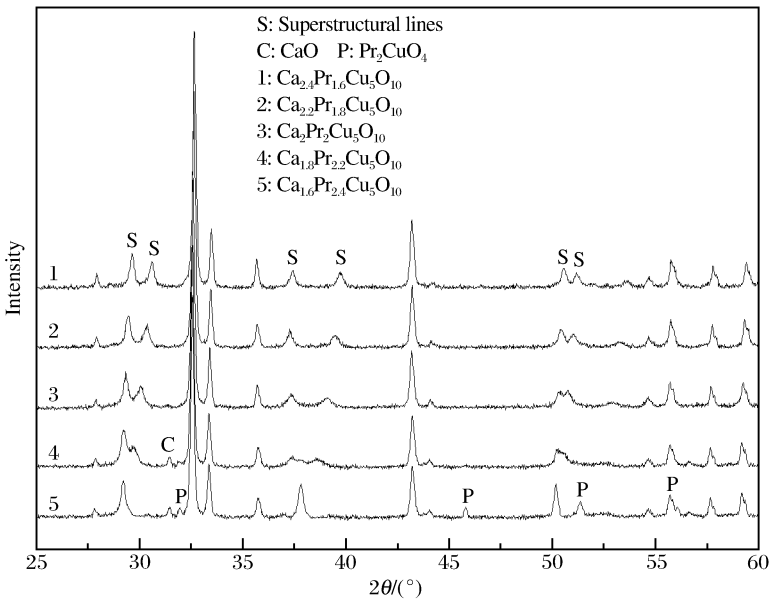


图 1 基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶区样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 The X-ray powder diffraction patterns of solid solution based on $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ samples

从图 1 可以看出，基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的固溶区，其结构比较复杂，可以看作是由与 $NaCuO_2$ 结构相同的正交亚晶胞和一个由于 Pr 和 Ca 存在导致的超结构组成的[19]。其中一套衍射线随组分 x 值的改变，其衍射峰位置只发生非常小的改变，可以用正交晶胞、空间群 $Fmmm$ 对其进行指标化；但随着 Pr 含量的增加，标记为“S”三套衍射线的衍射位置发生了巨大的改变，并且每套衍射线间的间距也随之减小，它们属于超结构衍射线。

3.2 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 固溶区的范围

$Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的晶体结构是 $NaCuO_2$ 型结构，与 $Ca_2R_2Cu_5O_{10}$(R＝Y，Nd，Sm，Gd，Tm)同结构的无公度相[19,20]。Davies[19]详细阐述了 $Ca_2R_2Cu_5O_{10}$(R＝Y，Nd，Gd)的结构特征，论述了其结构中非均匀的正交亚晶胞和属于正交晶系或单斜晶系的超结构之间的关系。

根据 X 射线分析结果，在 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区的富 Ca 区(Ca/Pr＞1)，其表达式仍可以表示为一般的化学计量式 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$($x=0.4,0.2,0$)；在富 Pr 区(Ca/Pr＜1)，X 射线粉末衍射分析结果显示，$Ca_{1.8}Pr_{2.2}Cu_5O_{10}$ 样品含有两相：$Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 和非常少量的 CaO；$Ca_{1.6}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$ 样品含有三相：$Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$，非常少量的 CaO 和 Pr_2CuO_4。根据价健平衡原理和相消失法，为了保持 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 结构单位晶胞中恒定的氧含量和电价平衡，作者确定 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 富 Pr 区的表达式分别为 $Ca_{1.7}Pr_{2.2}Cu_5O_{10}$、$Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$，也就是 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区范围从

$Ca_{2.4}Pr_{1.6}\cdot Cu_5O_{10}$（部分 Pr^{3+} 或/和 Cu^{2+} 分别变为 Pr^{4+} 或/和 Cu^{3+}）至 $Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$（单位分子式中氧的含量不超过 10，并且 Pr 或 Cu 的电价不低于+3 或+2 价）。

如上所述，在 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$（$x=0.4,0.2,0$）、$Ca_{3y/2}Pr_{(10-3y)/3}Cu_5O_{10}$（$y=3.4/3,y=2.8/3$）系列样品的 X 射线衍射图谱中，随组分 x 或 y 值的改变，其衍射峰位置只发生非常小的改变的一套衍射线，可以用正交晶胞、空间群 $Fmmm$ 对其进行指标化；但随着 Pr 含量的增加，标记为“S”三套衍射线的衍射位置发生了巨大的改变，并且每套衍射线间的间距也随之减小。这些衍射线不能用常规方法进行指标化，但它们可以用亚晶胞的晶胞参数和分数 Miller 指数对 h 和 l 进行指标。根据 Davies 的结构模型[19]，位于 $2\theta=30°$ 的第一对衍射线可以指标为 $(1-\delta h,1,1-\delta l)$ 和 $(1-\delta h,1,1+\delta l)$；位于 $2\theta=38°$ 的第二对衍射线可以指标为 $(1-\delta h,1,3-\delta l)$ 和 $(1-\delta h,1,3+\delta l)$；位于 $2\theta=51°$ 的第三对衍射线可以指标为 $(1-\delta h,3,1-\delta l)$ 和 $(1-\delta h,3,1+\delta l)$。不同组分样品中这些衍射线的位置可以用来计算其 δh 和 δl

$$\delta l=(c^2/4)(1/d^2_{(1-\delta h,1,1+\delta l)}-1/d^2_{(1-\delta h,1,1-\delta l)})$$

或者

$$\delta l=(c^2/12)(1/d^2_{(1-\delta h,1,3+\delta l)}-1/d^2_{(1-\delta h,1,3-\delta l)})$$

δh 可以利用超结构线的位置计算。该固溶区不同组分样品的亚晶胞参数和 δh、δl 均列于表 1。

表 1　基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的固溶区亚晶胞和超晶胞的晶胞参数

Table 1　Lattice parameters of subcell and supercell for $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ solid solution

Parameter		Composition				
		$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$	$Ca_{2.2}Pr_{1.8}Cu_5O_{10}$	$Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$	$Ca_{1.7}Pr_{2.2}Cu_5O_{10}$	$Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O^*_{10}$
Orth. Subcell	a_0/(nm)	0.28246(7)	0.28252(7)	0.28257(7)	0.28176(7)	0.28143(7)
	b_0/(nm)	0.63693(5)	0.6381(1)	0.6392(1)	0.6390(1)	0.6392(1)
	c_0/(nm)	1.06794(4)	1.0698(1)	1.0718(1)	1.0718(1)	1.0720(1)
	V_0/(nm^3)	0.19213	0.19286	0.19359	0.19297	0.19284
	δh	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	δl	0.2	0.185	0.15	0.1	0
Orth. supercell	a/(nm)	$5a_0$	$5a_0$	$5a_0$	$5a_0$	$5a_0$
	b/(nm)	b_0	b_0	b_0	b_0	b_0
	c/(nm)	$5c_0$	$5.4c_0$	$6.67c_0$	$10c_0$	c_0
	V/(nm^3)	$25V_0$	$27V_0$	$33.3V_0$	$50V_0$	$5V_0$
Monoc. supercell	a/(nm)	1.4123(2)	1.4126(4)	1.4129(4)	1.4088(4)	1.4071(4)
	b/(nm)	0.63693(5)	0.6381(1)	0.6392(1)	0.6390(1)	0.6392(1)
	c/(nm) A	1.1045(1)	1.1012(2)	1.0925(2)	1.0807(2)	1.0720(2)
	B	1.5543(1)	1.5715(2)	1.6096(1)	1.6602(1)	
	β/(°) A	104.79(1)	103.73(1)	101.18(1)	97.35(1)	90
	B	136.60(1)	137.10(1)	138.25(1)	139.79(1)	
	V/(nm^3)	0.96061($5V_0$)	0.96425($5V_0$)	0.96794($5V_0$)	0.96488($5V_0$)	0.96418($5V_0$)

Note: * In the general it must be expressed as orthorhombic supercell whose volume of unit cell is same to one of monoclinic supercell.

为了证实以上所述的指标化结果和晶胞参数的合理性，作者利用电子衍射方法对几个样品进行了研究。图 2 为 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 样品亚晶胞沿[010]方向的电子衍射图。图中平行四边形 A 和 B 分别代表倒易正交亚晶胞、倒易单斜超晶胞。

对于正交亚晶胞，在每一个基本衍射点周围存在有若干个超结构衍射点；它们均可以用空间群为 $Fmmm$ 的亚晶胞的晶胞参数和分数 Miller 指数来指标。对于 $h_0,k_0,l_0=n+1$ 和 $h_0,k_0,l_0=2n$ 的分数 Miller 指数分别为 $(h_0\pm n\delta h,k_0,l_0\pm n\delta l)$ 和 $(h_0\pm 2n\delta h,k_0,l_0\pm 2n\delta l)$；这里 h_0,k_0,l_0 是亚晶胞的 Miller

指数，对于 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 样品，$\delta h=0.2$，$\delta l=0.2$。例如，围绕在透射电子束(000)周围的超结构卫星斑点对应于($\pm 2\delta h$，0，$\pm 2\delta l$)，也就是(± 0.4，0，± 0.4)；围绕在基本衍射斑点(202)周围的超结构卫星点对应于($2\pm 2\delta h$，0，$2\pm 2\delta l$)。由图 2 获得的亚晶胞轴率 c_0/a_0 和 δh、δl 值与由 X 射线衍射获得的结果是一致的。以上结果表明，表 2 中的正交亚晶胞的指标化结果是正确的(衍射强度小于 2% 的未列出)。

表 2 样品 X 射线衍射强度和面间距的实验值和计算值表

Table 2 The observed and calculated spacings d and diffraction intensities $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$

No.	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	I_{calc}	Subcell (hkl)	Orthorhombic supercell (hkl)	Monoclinic supercell (hkl)	
							A	B
1	3.184	3.184	4	5	(0 2 0)	(0 2 0)	(0 2 0)	(0 2 0)
2	3.008	3.006	13	23	(0.8 1 0.8)	(4 1 4)	(4 1 0)	(4 $\bar{1}$ 4)
3	2.916	2.914	13	15	(0.8 1 1.2)	(4 1 6)	(4 1 $\bar{2}$)	(4 1 $\bar{2}$)
4	2.735	2.735	100	100	(0 2 2)	(0 2 10)	(0 2 2)	(0 2 2)
5	2.670	2.669	24	25	(0 0 4)	(0 0 20)	(0 0 4)	(0 0 4)
6	2.509	2.509	12	13	(1 1 1)	(5 1 5)	(5 1 0),(5 1 $\bar{2}$)	(5 1 $\bar{3}$) ,(5 1 $\bar{5}$)
7	2.399	2.397	8	11	(0.8 3 2.8)	(4 11 4)	(4 1 2)	(4 1 $\bar{6}$)
8	2.266	2.266	9	6	(0.8 1 3.2)	(4 1 16)	(4 1 $\bar{4}$)	(4 1 0)
9	2.090	2.090	27	18	(1 1 3)	(5 1 15)	(5 1 2),(5 1 $\bar{4}$)	(5 1 $\bar{1}$) ,(5 1 $\bar{7}$)
10	2.046	2.046	2	6	(0 2 4)	(0 2 20)	(0 2 4)	(0 2 4)
11	1.802	1.802	10	10	(0.8 3 0.8)	(4 3 4)	(4 1 4),(4 3 0)	(4 1 $\bar{8}$) ,(4 3 $\bar{4}$)
12	1.782	1.782	8	4	(0.8 3 1.2)	(4 3 6)	(4 3 $\bar{2}$)	(4 3 $\bar{2}$)
13	1.710	1.709	3	2	(0.8 1 5.2)	(4 12 6)	(4 1 $\bar{6}$)	(4 1 2)
14	1.704	1.704	2	0.6	(1 0 5)	(5 0 25)	(5 0 6),(5 0 $\bar{6}$),(3 1 5)	(8 0 $\bar{8}$)
15	1.676	1.676	5	7	(1 3 1)	(5 3 5)	(5 3 0),(5 3 $\bar{2}$)	(5 3 $\bar{3}$),(5 3 $\bar{5}$)
16	1.646	1.645	15	4	(1 1 5)	(5 12 5)	(5 1 4),(5 1 $\bar{6}$),(4 3 2)	(5 1 1),(5 1 $\bar{6}$),(4 3 $\bar{6}$)
17	1.592	1.592	10	10	(0 4 0)	(0 4 0)	(0 4 0)	(0 4 0)
18	1.554	1.553	12	13	(0 2 6)	(0 2 30)	(0 2 6)	(0 2 6)
19	1.532	1.532	7	0.4	(1 3 3)	(5 3 15)	(5 3 2),(5 3 $\bar{4}$)	(5 3 $\bar{1}$),5 3 $\bar{7}$)

从图 2 可以看出，单斜超晶胞存在两种选择："A"和"B"。"A"和"B"具有相同的单位晶胞体积，不同的 β 角。其中，单斜超晶胞"A"：$\beta=180-\tan^{-1}[c\delta h/(a\delta l)]$，单斜超晶胞"B"：$\beta=180-\tan^{-1}[c\delta h/a(1-\delta l)]$。

与亚晶胞点阵常数有关，其中 $a_{mon}=a_{sub}/h$，$b_{mon}=b_{sub}$，$c_{mon}=c_{sub}/\sin\beta$。所以衍射线都可以用单斜超晶胞进行指标，单斜超晶胞的点阵常数列于表 1。从表 1 可以看出，随 Pr 含量的增加，亚晶胞的参数 δh 保持常数(0.2)，但 δl 降低。对于组分为 $Ca_{2.4}Pr_{1.4}Cu_5O_{10}$ 的样品，相对于其它样品中出现的、三对分离的超结构衍射线分别合并为一条衍射线，因此，其 $\delta l=0$，$\beta=90°$。

在 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 固溶区范围内，亚晶胞点阵常数 a_0、b_0、c_0 和 V_0 随组分的变化列于图 3。从图 3

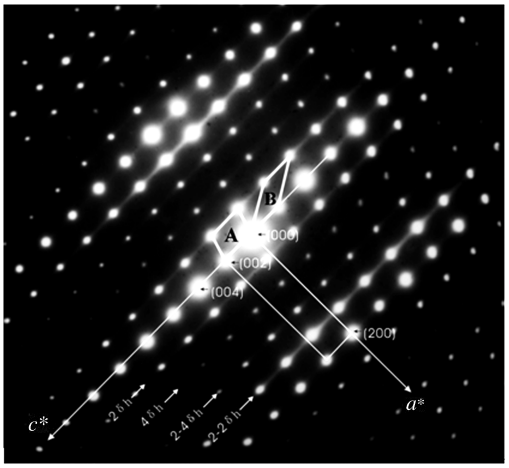


图 2 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 样品沿[010]方向的电子衍射图

Fig. 2 The [010] electron diffraction pattern collected from $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$

可以看出，在富 Ca 区，随 Ca 含量的增加，点阵常数 a_0、b_0、c_0 和晶胞体积 V_0 减小；在富 Pr 区，随 Pr 含量的增加，点阵常数 b_0 和 c_0 基本保持不变，但 a_0 减小；晶胞体积在理想成分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 处达到最大值。在表达式为 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区富 Ca 区，由于 Ca^{2+} 对 Pr^{3+} 的代替，因电价平衡的作用导致在 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 中形成 Cu^{3+} 或 Pr^{4+} 的存在；由于 Cu^{3+} 和 Pr^{4+} 的离子半径比 Cu^{2+} 和 Pr^{3+} 小，所以随 Cu^{3+} 和 Pr^{4+} 的含量的增大，晶胞体积随之减小。在表达式为 $Ca_{3y/2}Pr_{(10-3y)/3}Cu_5O_{10}$ 的固溶区富 Pr 区，随 Pr 含量增加，晶胞体积也呈现出减小的趋势。这是因为随 Pr 含量的增加，单位晶胞中(Ca＋Pr)总量减小，由于电价平衡的作用，必定造成单位晶胞中 Ca 的部分空缺，从而导致晶胞体积的减小。

3.3　基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 三元固溶体的晶体结构

$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 样品的 X 射线衍射数据列于表 2。从表 2 可以看出，只有符合条件：$(h0l)$，$l=2n$；$(0k0)$，$k=2n$ 才发生衍射，因此根据这些系统消光规律，其空间群是 $P2_1/c$；作者用图 2 中单斜超晶胞“B”来表述 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 的晶体结构，其晶胞参数为 $a=1.41230(4)$ nm，$b=0.63693(5)$ nm，$c=1.55430(4)$ nm，$\beta=136.60(1)°$。

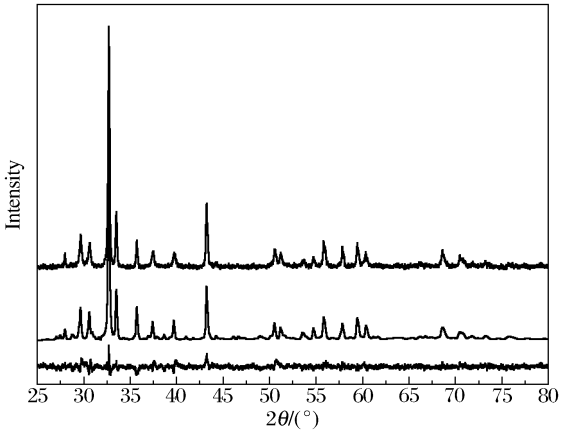


图 4　$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 样品 X 射线衍射的观察值(上)、计算值(中)和它们的差值(下)

Fig. 4　The observed (upper), calculated (middle) and difference (on bottom) X-ray diffraction patterns for sample $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$

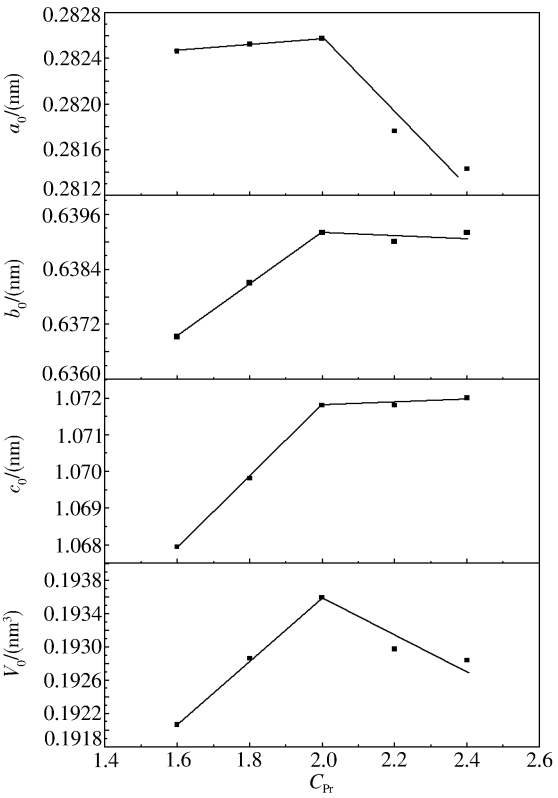


图 3　基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的固溶区亚晶胞的晶胞常数随 Pr 含量的变化

Fig. 3　Varation of subcell lattice parameters of solid solution based on $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ samples with Pr content

$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 晶体结构与 $Ca_2Y_2Cu_5O_{10}$ 是同型结构[19]。在 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 晶体结构中，单位晶胞中 $Z=4$，也就是说单位晶胞中含有 9.6Ca＋6.4Pr＋20Cu＋40O。假设结构中 Ca 和 Pr 原子占位是无序分布的，那么，16(Ca＋Pr)、20Cu 和 40O 分别占据 $P2_1/c$ 空间群中的 4 4(e)，5 4(e) 和 1 0 4(e)等效点。作者利用 DBWS-9411 程序对 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 晶体结构进行结构精修[21]。结构精修的初始原子参数参考文献[19] $Ca_2Y_2Cu_5O_5$ 结构的理想位置。图 4 的精修结果显示出实验值与理想计算值之间非常吻合，其 $R_{-P}=4.16\%$，$R_{-WP}=5.36\%$。结构精修的详细原子参数列于表 3。晶体结构沿 b 轴的投影图列于图 5。

氧离子分别占据 $y=0$ 和 $y=1/2$ 平面，铜离子稍稍偏离 $y=0$ 和 $y=$

1/2平面。每个铜离子与四个氧离子配位并形成无限的、沿 x 轴延伸的[$CuO_{4/2}$]链。(Ca,Pr)离子位于在[$CuO_{4/2}$]链间的 $y\approx1/4$ 和 $y\approx3/4$ 平面上。(Ca,Pr)和 6 个氧离子组成畸变的八面体。因此,$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$晶体结构可以看作是由(Ca,Pr)离子层连接[$CuO_{4/2}$]链而组成的、共边的、一维无限延伸的链。

表 3 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$(空间群 $P2_1/c$)的原子参数

Table 3 Atomic parameters of $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ (space group $P2_1/c$)

Atom	Position	x	y	z	Occupancy
Cu(1)	4e	0.3544(4)	0.5137(1)	0.7581(4)	1
Cu(2)	4e	0. 4401(3)	0.0030(2)	0.7390(4)	1
Cu(3)	4e	0.7605(0)	0.4857(6)	0.7488(5)	1
Cu(4)	4e	0.8555(3)	0.0096(1)	0.7547(2)	1
Cu(5)	4e	0.9421(5)	0.4726(1)	0.7499(1)	1
Pr(1)	4e	0.4344(1)	−0.7494(1)	0.5047(4)	0.4
Ca(1)	4e	0.4344(1)	−0.7494(1)	0.5047(4)	0.6
Pr(2)	4e	−0.6290(3)	0.7611(1)	−0.9881(1)	0.4
Ca(2)	4e	−0.6290(3)	0.7611(1)	−0.9881(1)	0.6
Pr (3)	4e	0.8799(1)	−0.7563(3)	0.9933(2)	0.4
Ca(3)	4e	0.8799(1)	−0.7563(3)	0.9933(2)	0.6
Pr(4)	4e	−0.1783(0)	0.7466(6)	0.0092(1)	0.4
Ca(4)	4e	−0.1783(0)	0.7466(6)	0.0092(1)	0.6
O(1)	4e	0.0500	0.5000	0.3750	1
O(2)	4e	0.1500	0.0000	0.3750	1
O(3)	4e	0.2500	0.5000	0.3750	1
O(4)	4e	0.3500	0.0000	0.3750	1
O(5)	4e	0.4500	0.5000	0.3750	1
O(6)	4e	0.5500	0.0000	0.3750	1
O(7)	4e	0.6500	0.5000	0.3750	1
O(8)	4e	0.7500	0.0000	0.3750	1
O(9)	4e	0.8500	0.5000	0.3750	1
O(10)	4e	0.9500	0.0000	0.3750	1

表 4 给出了阳离子与氧离子之间的键长。根据表 4 数据,利用 Brown 价键理论计算了(Ca,Pr) 和 Cu 的化合价分别为 2.910～2.952 和 1.955～2.027。其值接近于正常值,表明 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$结构精修结果是可信的。

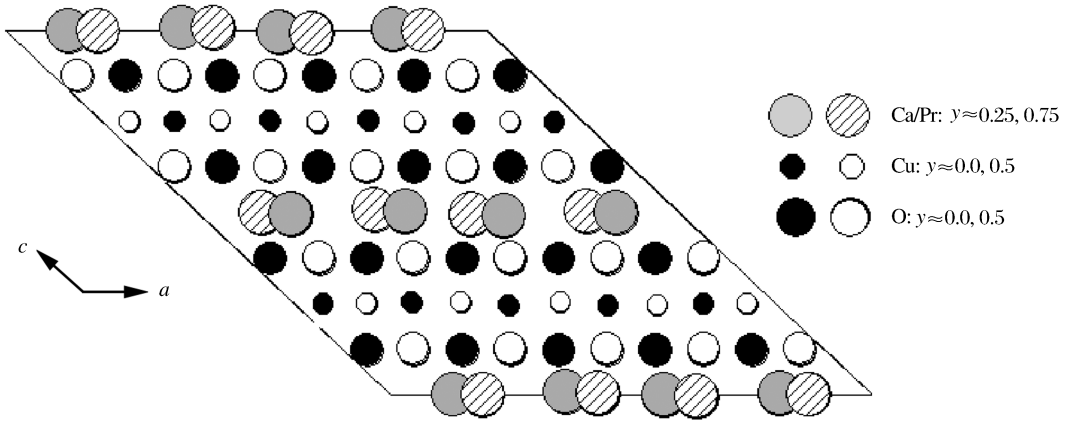


图 5 晶体结构沿 b 轴的投影图

Fig. 5 Crystal structure of $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ in projection alone the b axis

表 4　$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 结构中阳离子与氧之间的键长(D，nm)和化合价(F)

Table 4　Selected distance (D，nm) and valence (F) between cation and oxygen in $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ structure

Atom		O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	O(8)	O(9)	O(10)	Σ
Cu(1)	D				1.865		1.909	2.026		1.985		
	F				0.605		0.537	0.391		0.437		1.970
Cu(2)	D					2.015	1.876	2.037	1.853			
	F					0.403	0.587	0.380	0.625			1.995
Cu(3)	D			1.862		2.058			2.074		1.841	
	F			0.610		0.359			0.344		0.645	1.958
Cu(4)	D	1.892	1.961		1.997					1.928		
	F	0.562	0.467		0.423					0.510		1.962
Cu(5)	D	2.031	2.034	1.872							1.873	
	F	0.386	0.383	0.594							0.592	1.955
Pr(1)	D			2.396	2.131，2.654	2.161，2.698	2.344					
Ca(1)	F			0.388	1.000，0.193	0.731，0.171	0.446					2.929
Pr(2)	D		2.798	2.116	2.543	2.310	2.166	2.341				
Ca(2)	F		0.163	0.826	0.261	0.489	0.721	0.450				2.926
Pr(3)	D	2.153	2.879					2.767	2.124	2.175	2.341	
Ca(3)	F	0.747	0.105					0.142	0.808	0.704	0.450	2.956
Pr(4)	D	2.218	2.175					2.200	2.235	2.656	2.736	
Ca(4)	F	0.627	0.704					0.658	0.597	0.192	0.155	2.934
Σ		2.32	1.82	2.41	2.22	2.15	2.29	2.02	2.38	1.84	1.84	

4　结　论

根据以上研究，可以得到以下结论：

(1) 根据 X 射线分析结果和相消失法，为了保持 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 结构单位晶胞中恒定的氧含量和电价平衡，基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶区的范围可确定为：在 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区的富 Ca 区(Ca/Pr＞1)，其表达式仍可以表示为一般的化学计量式 $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$($x$＝0.4，0.2，0)；在富 Pr 区(Ca/Pr＜1)，其表达式为 $Ca_{1.7}Pr_{2.2}Cu_5O_{10}$、$Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$，即：$Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$ 固溶区范围从 $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$(部分 Pr^{3+} 或/和 Cu^{2+} 分别变为 Pr^{4+} 或/和 Cu^{3+})至 $Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$(单位分子式中氧的含量不超过 10，并且 Pr 或 Cu 的电价不低于＋3 或＋2 价)。

(2) 基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶体晶体结构，可以看作是正交晶系 $NaCuO_2$ 型亚晶胞的无公度相；$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ 亚晶胞的点阵常数为 a_0＝0.28246(7) nm，b_0＝0.63693(1) nm，c_0＝1.06794(1) nm；其正交超结构的点阵常数为 $a=5a_0$，$b=b_0$，$c=5c_0$。$Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu5O_{10}$ 的结构也可以用单斜超晶胞来表述，该单斜超晶胞的空间群为 $P2_1/c$，$Z=4$，$a=5a_0$，$b=b_0$，$c=c_0/\sin\beta$，β＝104.79°或 136.60°，$V=5a_0b_0c_0$。

(3) 在基于组分 $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ 的三元固溶体的晶体结构中，Ca 和 Pr 之间在一定范围内是可以相互替代的，而且它们在结构中的占位是无序的。

References:

[1] Che G C, Liang J K, Chen W, et al. Phase Diagram of BaO-Y_2O_3 (La_2O_3)-CuO Ternary System [J]. Sci Sinica, 1988, 31A: 1079－1092.

[2] Dong C, Liang J K, Che G C, et al. Superconductivity and Crystal Structure in the La-Ba-Cu-O System [J]. Phys Rev B, 1988, 37: 5182－5185.

[3] Che G C, Liang J K, Chen W, et al. Phase Diagram of the BaO-CuO-Y_2O_3 System and the Relationship between Composition and Superconductivity [J]. J Less-Commom Met, 1988, 138: 137－142.

[4] Hinks D G, Soderholm L, Caponell D W, et al. Phase Diagram and Superconductivity in the Y-Ba-Cu-O System [J]. Appl Phys Lett, 1987, 50: 1688－1690.

[5] DeLeeuw D M, Mutsaers C A H A, Langereis C, et al. Compounds and Phase Compatibilities in the System Y_2O_3-BaO-CuO at 950 ℃ [J]. Physica C, 1988, 152: 39－49.

[6] Liang J K, Xu X T, Rao G H, et al. Subsolidus Phase Relationships and Superconductivity in the Gd_2O_3-BaO-CuO System [J]. J Phys D: Appl Phys, 1987, 20: 1324－1326.

[7] Fu S J, Xie S S, Liang J K, et al. Subsolidus Phase Relations of Nd_2O_3-BaO-CuO System and Superconductivity of $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) [J]. Mod Phys Lett B, 1988, 2: 1073－1078.

[8] Zhang Y L, Liang J K, Cheng X R, et al. Study of the Phase Relations and Superconductivity in the Ho_2O_3-BaO-CuO Ternary System [J]. J Less-Commom Met, 1989, 146: 121－125.

[9] Smith M G, Goodenough J B, Manthiram A, et al. Tin and Antimony Valence States in $BaSn_{0.85}Sb_{0.15}O_3$ [J]. J Solid State Chem, 1992, 98: 181－186.

[10] Liang J K, Chen X L, Wu S L, et al. The Crystal Structure and Property of Ternary Compounds and Phase Relations in the System Yb_2O_3-BaO-CuO at 950 ℃ [J]. Solid State Commoun, 1990, 74: 509－516.

[11] Liang J K, Chen X L, Wang X T, et al. The Crystal Structure and Property of Ternary Compound and Phase Relations in the System Pr_6O_{11}-BaO-CuO Sintered at 920 ℃ [J]. Solid State Commoun, 1990, 76: 903－910.

[12] Qiao Z Y, Xing X R, Yuan W X, et al. Phase Relations and Compounds in the Sm_2O_3-BaO-CuO System at 950 ℃ in Air [J]. J Alloys and Compounds, 1993, 202: 77－80.

[13] Yao Y S, Xiong Y F, Jin D, et al. The High-Pressure Synthesis and Superconductivity of $Pr_{0.5}Ca_{0.5}Ba_2Cu_3O_z$ [J]. Physica C, 1997, 282-287: 49－52.

[14] Li K Q, Yao Y S, Cao D H, et al. High Pressure Synthesis of Ca-Doped Pr-123 Superconductors [J]. Physic C, 2000, 341-348: 583－584.

[15] Liang J K, Chen X L, Che G C. Phase Diagram and Phase Structure [M]. Beijing: Science Press, 1993. 1－30. (in Chinese)
梁敬魁，陈小龙，车光灿. 相图与相结构 [M]. 北京：科学出版社，1993. 1－30.

[16] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystaline and Amorphous Materials (2nd ed) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1974. 102－130.

[17] Xu S S. X-Ray Crystallography [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1962. 47－52. (in Chinese)
许顺生. X射线晶体学 [M]. 上海：上海科技出版社，1962. 47－52.

[18] Jeniyer A. X-Ray Crystallography [M]. Beijing: Science Press, 1959. 23－30. (in Chinese)
纪尼叶 A. X射线晶体学 [M]. 北京：科学出版社，1959. 23－30.

[19] Davis P K. Studies of Rare Earth Curates with Structures Related to $NdCuO_2$ [J]. J Solid State Chem, 1991, 95: 365－387.

[20] Werner P-E. On the Determination of Unit-Cell Dimensions from Inaccurate Powder Diffraction Data [J]. J Appl Cryst, 1976, 9: 216－219; Werner P-E, Eriksson L, Westdahl M. A Semi-Exhaustive Trial-and-Trror Powder Indexing Program for All Symmetries [J]. TREOR, 1985, 18: 367－370.

[21] Young R A, Sakthivel A, Moss T S, et al. DBWS-9411－An Upgrade of the DBWS** Programs for Rietveld Refinement with PC and Mainframe Computers [J]. J Appl Cryst, 1995, 28: 366－367.

The Extent and Crystal Structure of the Solid Solution Based on $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$

SONG Gong-Bao[1,2], HAN Cang-Qiong[2], LIANG Jing-Kui[2,3], RAO Guang-Hui[2]

(1. *School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang*, 621002, *China*;
2. *Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
3. *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110016, *China*)

Abstract: The extent and crystal structure of the solid solution based on $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ were studied by X-ray diffraction combined with Rietveld structure refinement. According to the principle of valence neutralization and the disappearing-phase method, in the Ca-rich region (i. e. Ca/Pr>1) the composition of solid solution can be expressed as the general stoichiometry $Ca_{2+x}Pr_{2-x}Cu_5O_{10}$, and in the Pr-rich region (i. e. Ca/Pr<1) as $Ca_{1.7}Pr_{2.2}Cu_5O_{10}$、$Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$, i. e., the solid solubility of the $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$-based solid solution can be determined as from $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ to $Ca_{1.4}Pr_{2.4}Cu_5O_{10}$. The crystal structure of $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$ based solid solution is an incommensurate phase based on the orthorhombic $NaCuO_2$-type subcell. The lattice parameters of $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ subcell are a_0 = 0.28246(7) nm, b_0 = 0.63693(1) nm, c_0 = 1.06794(1) nm, and its orthorhombic superstructure is with $a = 5a_0$, $b = b_0$, $c = 5c_0$. The $Ca_{2.4}Pr_{1.6}Cu_5O_{10}$ structure is also determined by using a monoclinic supercell with space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 5a_0$, $b = b_0$, $c = c_0/\sin\beta$ and $\beta = 104.79°$ or $136.60°$, $V = 5\,a_0b_0\,c_0$. In the structure of the solid solution based on $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$, the mutual substitution between Pr and Ca is possible in some bound. Furthermore, they are distributed disorderly in the structure.

Key words: $Ca_2Pr_2Cu_5O_{10}$; ternary solid solution; X-ray diffraction, Rietveld refinement; crystal structure