

高温超导体母体相 CaCuO_2 无限层结构的高压同步辐射结构研究

秦晓梅^{①②} 洪鸣^{①②} 张弓木^{①②} 麦文杰^{①②} 李凤英^{①②} 禹日成^{①②}
刘景^{②③} 靳常青^{①②*}

(①中国科学院物理研究所, 北京 100080; ②北京高压研究中心, 北京 100080; ③中国科学院高能物理研究所, 北京 100039.)

* 联系人, E-mail: cqjin@aphy.iphy.ac.cn

摘要 采用金刚石压砧高压装置(DAC), 对高压合成的高温超导体母体相 CaCuO_2 无限层结构的多晶粉末样品, 进行了高压能散 X 射线衍射实验. 实验结果首次表明, 在 0~30 GPa 压力范围内, 无限层结构的 CaCuO_2 的晶体结构保持稳定, 没有发生相变; 根据压力和体积压缩率数据, 用 Birch-Murnaghan 状态方程拟合, 得到压力导数 $B_0' = 4$ 时, 零压体弹模量 $B_0 = 181.4 \pm 9.4$ GPa.

关键词 CaCuO_2 无限层结构 同步辐射 高压 X 射线衍射

自从 1986 年, 第一个铜氧化物超导体在 La-Ba-Cu-O 体系中被发现以来^[1], 很多铜氧化物高温超导系列被陆续发现, 临界温度也不断提高, 但是关于超导的微观机理却一直没有定论. 在高温铜氧化物超导体中, 其核心结构是 $[\text{CuO}_2]$ 平面, 几个著名系列的高温超导体, 如 Cu-系^[2], Tl-系^[3], Hg-系^[4,5], 其中的导电层均是含 $[\text{CuO}_2]$ 平面的 $[\text{CaCuO}_2]$ 结构层区, 当 $[\text{CaCuO}_2]$ 结构层数趋于无穷多时, 就演变成了 CaCuO_2 无限层结构, 其晶体结构如图 1. 1988 年, Siegrist^[6] 等人首先成功地在常压下利用固态化学合成方法, 研制出了无限层结构样品 $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$. 由于无限层 CuO_2 平面是组成高温铜氧化物超导体的最简单的结构单元, 这种简单的结构有助于对高温超导的物理机制的探求和研究. 而且在无限层结构中进行电子掺杂, 可以得到 T_c 较高的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ 超导体($T_c = 40$ K)^[7], 这也为寻求高 T_c 超导材料提供了丰富的来源, 所以无限层结构的 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 自出现以来就一直是高温超导研究的一个热点. 高压是研究高温超导体一个有利工具, 在高压下不仅能提高材料的超导转变温度, 例如在 30 GPa 下, 含有 3 个 CaCuO_2 无限层单元的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 的 T_c 从常压的 133 K 上升到 164 K^[8], 是迄今可以达到的最高超导转变温度. 而且更重要的是高压可以合成常压下难以得到的全新超导体.

如上述的 n-型无限层超导体 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ 和 Cu-系超导体即是在高压下合成的. 需要指出的是, 和高温超导体结构中的无限层结构单元 $[\text{CaCuO}_2]$ 的化学

配比完全吻合的无限层化合物 CaCuO_2 , 在常压条件下迄今是无法得到的. 以 $[\text{CaCuO}_2]$ 无限层为核心结构的高温铜氧化物超导体(如 Hg_{1223}), 在压力下转变温度的提高, 应该和 CaCuO_2 层区的晶体结构的演化直接相关. 通过研究无限层结构的 CaCuO_2 在高压下的结构稳定性, 能够加深对这些问题的理解, 而这些对探求高温超导的微观机理以及发现高 T_c 的超导材料都具有重要的指导意义. 本文首次对高压合成的 CaCuO_2 无限层结构样品, 进行了同步辐射原位高压 X 射线衍射实验, 测试和研究了其在压力下的晶体结构的变化.

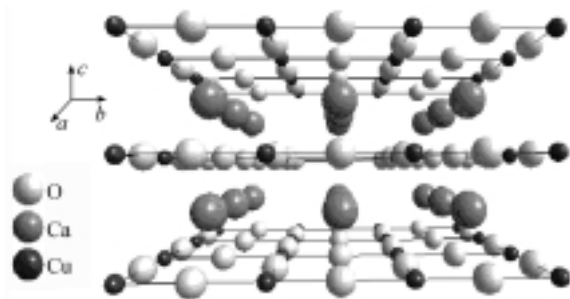


图 1 无限层结构的 CaCuO_2 晶体结构示意图

1 实验

按化学计量比称取分析纯 CaO , CuO 原料, 在 3~5 GPa, ~1000℃ 条件下烧结, 得到致密的 CaCuO_2 无限层块状材料(详细实验结果另行报道). 使用 Rigaku 转靶 X 射线衍射仪(RINT2000)检测样品的单相性, 并获得晶格常数. 常温常压下 XRD 测试结果表

明样品基本为单相, 四方结构, 空间群为 $P4/mmm$, 样品的点阵常数为 $a = 0.3860(1)\text{nm}$, $c = 0.3180(1)\text{nm}$.

采用同步辐射 X 射线源和金刚石压砧高压装置 (DAC) 进行高压能散 X 射线衍射实验. 金刚石压砧台面为 $500\text{ }\mu\text{m}$, 高压封垫为 T301 不锈钢片, 经预压后钻出 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的孔为样品室. 无限层结构的 CaCuO_2 样品粉末与 Pt 一起放入样品室, 根据 Pt 的状态方程来标定压腔的压力. 实验是在中国科学院高能物理研究所的同步辐射多色 X 射线源上完成的. X 射线源射束直径孔为 $120\text{ }\mu\text{m} \times 120\text{ }\mu\text{m}$. 由 Pt(111) 衍射峰和能散公式来确定压力及样品 d 值的变化. 本实验中能量和道数的关系是 $E = 0.72453 + 0.00986 \times \text{chn}$, 根据公式

$$\sin \theta = \frac{0.619925}{[d(\text{nm}) \times E(\text{keV})]},$$

得到精确的 $\theta = 8.7319^\circ$.

2 结果与讨论

图 2 是各种压力下采集的无限层结构 CaCuO_2 样品的同步辐射 X 射线能散谱. 从零压谱可以看到 Pt 的 4 个衍射峰和样品的较强的 5 个衍射峰(110), (101), (200), (002), (211). 实验中, 最大压力加到 30 GPa . 从图中可以看出, 除了荧光峰未移动外其余各峰在

压力下均发生了偏移, 卸压到零压后, 峰位基本回到原位, 这与通常的能谱随压力的变化规律相符合. 由图 2 还可以看到: 低压时衍射峰较多且强度较高, 高压时有些弱衍射峰消失, 这是由于在增压过程中部分样品流出样品室所致. 但在所有的能谱图中均没有发现新的不能按四方晶格指标化的衍射峰, 因此我们认为在实验压力范围($0 \sim 30\text{ GPa}$)内晶体结构没有发生相变. 这和迄今在高温超导体原位压力实验所达到的压力范围($\sim 30\text{ GPa}$)相一致.

本文首次报道了在这样的压力区间高温超导体的核心导电层 $[\text{CaCuO}_2]$ 的晶体结构是稳定的. 它表明以 $[\text{CaCuO}_2]$ 无限层结构单元为核心导电层的 Hg 系等超导材料在压力下转变温度的提高, 并非压力所导致的核心导电层 $[\text{CaCuO}_2]$ 的晶体结构的相变, 而极可能是由于压致晶格参数等的变化而间接地引起的电子结构的变化. Chen 等人^[9, 10]采用唯象的理论模型, 对空穴掺杂的高温超导体的电子结构计算也表明了压致 T_c 的变化主要是由于压力引起的 CuO_2 面上的载流子的浓度(n_H)的重新分布和有效的配对相互作用势(V_{eff})的变化, 从而导致压力下 T_c 的变化. 本文通过原位高压实验对 CaCuO_2 无限层结构在压力下晶格参数的变化以及状态方程的研究, 有助于定量地

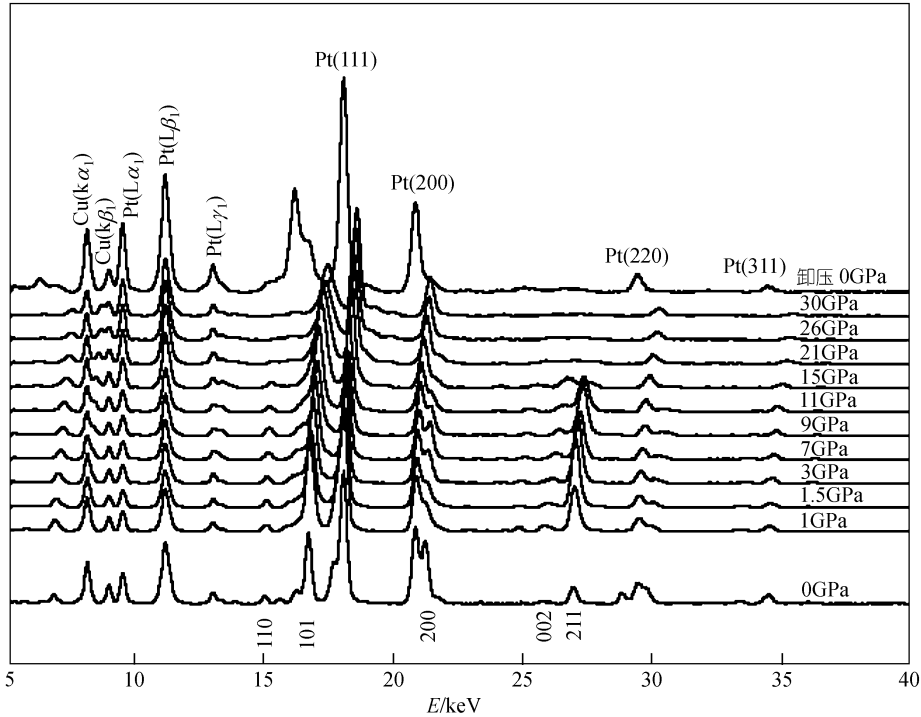


图 2 不同压力下无限层结构 CaCuO_2 的同步辐射 X 衍射能散谱

理解压力下转变温度提高的物理原因,从而促进对高温超导的微观机理的进一步认识.

图 3(a), (b)分别给出了晶格参数以及体积压缩率随压力的变化关系.

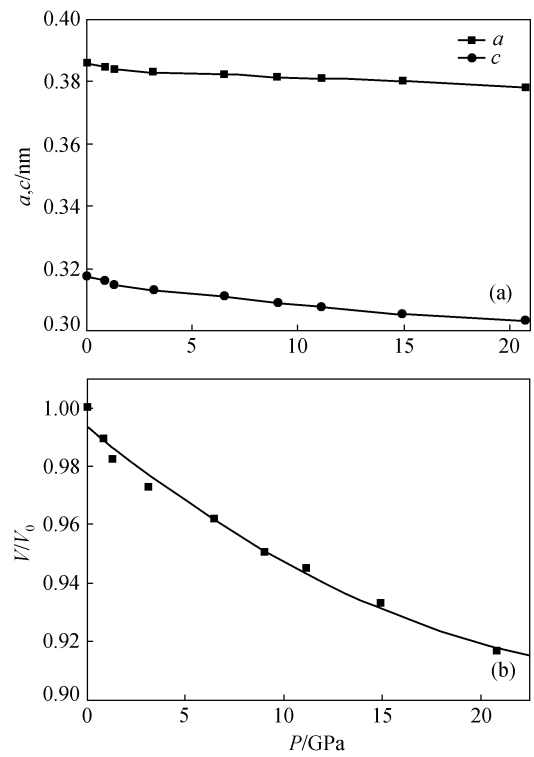


图 3 晶格参数和体积压缩率随压力的变化关系
(a) 晶格参数随压力的变化关系, (b) 体积压缩率随压力的变化关系

根据压力和体积压缩率数据,我们用 Birch-Murnaghan 状态方程:

$$P(\text{GPa}) = \frac{3}{2} \times B_0 \times \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 - \left(3 - \frac{3}{4} \times B_0' \right) \times \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\},$$

拟合结果得到压力导数 $B_0' = 4$ 时,零压体弹模量 $B_0 = 181.4 \pm 9.4$ GPa.

3 结论

本实验结果表明了高压合成的无限层结构 CaCuO_2 在 0~30 GPa 压力范围内晶体结构是稳定的,没有发生相变. 压力导数 $B_0' = 4$ 时,零压体弹模量 $B_0 = 181.4 \pm 9.4$ GPa. . 此结果表明以 $[\text{CaCuO}_2]$ 结构为核心结构的高温铜氧化物超导体在压力下的转变温度的提高,并非晶体结构的变化影响,而是由于超导体在压力下导致的其他方面(如电子结构)的变化,这些将对探究高温超导的微观机理具有重要的指导意义.

致谢 感谢陈良辰老师在同步辐射测试方面给予的指导 and 帮助. 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 59725105)、中国科学院“百人计划”和国家重点基础研究发展规划(批准号: 2002CB613301)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B*, 1986, 64: 189~193
- 2 Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. 117K superconductivity in the Ba-Ca-Cu-O system. *Physica C*, 1994, 223: 238~242
- 3 Sheng Z Z, Herman A M. Bulk superconductivity at 120K in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system. *Nature*, 1988, 332: 138~139
- 4 Putlin S N, Antipov E V, Chmaissem O, et al. Superconductivity at 94K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature (London)*, 1993, 362: 226~228
- 5 Schilling A, Cantoni M, Ott H R, et al. Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature(London)*, 1993, 363: 56~58
- 6 Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, et al. The parent structure of the layered high-temperature superconductors. *Nature*, 1988, 334: 231~232
- 7 Smith M G, Manthiram A, Goodenough J B, et al. Electron-doped superconductivity at 40K in the infinite-layer compound $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$. *Nature*, 1991, 351: 549~551
- 8 Gao L, Xue Y Y, Chu C W, et al. Superconductivity up to 164K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2, 3$) under quasihydrostatic pressures. *Phys Rev B*, 1994, 50: 4260~4263
- 9 Chen X J, Lin H Q, Gong C D. Pressure dependence of T_c in Y-Ba-Cu-O superconductors. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 2180~2183
- 10 Chen X J, Jiao Z K. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ as a function of carrier concentration. *Phys Rev B*, 1997, 56: 6302~6307

(2002-11-05 收稿, 2003-02-30 收修改稿)