文章编号：1000-5773(2003)02-0150-03

$BaCuO_{2.5}$在高压下的状态方程与电学性质*

张弓木[1,2,3]，鲍忠兴[1,2,4]，李凤英[1,2]，柳翠霞[1]，禹日成[1,2]，吕天全[3]，靳常青[1,2]

(1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
2. 北京高压科学研究中心，北京 100080；
3. 吉林大学物理系，吉林长春 130023；
4. 中国科学院国际物理材料中心，辽宁沈阳 110015)

摘要：在活塞-圆筒式高压装置上研究了 $BaCuO_{2.5}$ 在 4.5 GPa 内的 p-V 关系，给出了其状态方程、Grüneisen 参数 γ_0、零压体弹模量 B_0 以及 B_0 的压力导数 B'_0。并在金刚石压砧装置(DAC)上测量了样品的电阻、电容随压力变化的关系，结果表明在 0～20 GPa 内没有发生相变。

关键词：高压；状态方程；弹性参数；电阻；电容
中图分类号：O521$^+$.21 **文献标识码**：A

1 引 言

自从高温超导体发现以来，对于铜氧化物的研究一直是很活跃的。许多文献报道了 $BaCuO_{2.5}$ 的合成及一些物理性质[1,2]，Cu 离子在这里以＋3 价的形态稳定存在，而其它多数的＋3 价 Cu 离子在空气或水汽中十分活泼，例如 $KCuO_2$[3]；或者需要在高压下合成，如 $LaCuO_3$[4]。而 $BaCuO_{2.5}$ 只通过固相反应就可以合成，而且在空气中很稳定。由于富含大量的氧，在合成高温超导体 Ba-Cu-O 系列时，例如合成 Cu 系高温超导体[5]，可以作为内部氧源提供过量氧，避免由于掺入外部氧源而引入其它杂质。作为高压合成高温超导体时很重要的前驱体，其在高压下的结构及其他性质都很值得研究。

2 实 验

样品是由分析纯的 BaO_2 和 CuO 研磨混合均匀后，压成小片，用银箔包好。置于抽真空的石英管中，在 650 ℃烧结 24 h，得到 $BaCuO_{2.5}$。使用 Rigaku 转靶 X 射线衍射仪(RINR 2000)检测样品的单相性，室温常压下 XRD 测试表明样品为单相。

2.1 p-V 关系测量

采用的实验装置是活塞-圆筒式 p-V 关系测量装置。实验样品的原始状态是多晶粉末，其密度为 4.830 g/cm^3，被测量样品是经过一定的压力压制成的圆柱体。样品在高压下的变形和它所受到的外力分别通过数字式位移计和测力计进行测量。测量装置和实验方法的详细情况见文献[6]。

2.2 p-R 关系测量

在金刚石压砧装置(Diamond Anvil Cell，简称 DAC)上采用我们建立的电阻、电容测量方法，测量了 $BaCuO_{2.5}$ 样品在室温下、20 GPa 内的 R-p 和 C-p 关系。实验装置与测量方法与文献[7,8]中采用的相同。测量 R、C 所用的仪器为 ZL5 型智能 LCR 测量仪，测量频率为 1 kHz。金刚石压砧顶面为正十

* **收稿日期**：2002-09-24；**修回日期**：2002-11-26
基金项目：国家自然科学基金(59725105)；中国科学院“百人计划”资助项目
作者简介：张弓木(1978—)，男，硕士研究生.

六边形,它的直径为 0.48 mm。两 Mo 片电极间距离为 0.03～0.05 mm。测量样品为粉末。在测量数据前,均在一定压力下对测量样品进行预压,然后开始测量。

3　结果与讨论

图 1 给出 $\Delta V/V_0$-p 的关系。从图中可以看出,在 4.5 GPa 内,$\Delta V/V_0$ 没有发生突变,说明在此压力范围内没有发生晶体结构相变。工作中,用 Bridgman 方程

$$\Delta V/V_0 = ap + bp^2 \tag{1}$$

拟合了样品的 $\Delta V/V_0$-p 实验数据,采用最小二乘法定出方程中的系数,它们的计算结果为:$a = 11.115\times10^{-6}\ \mathrm{MPa^{-1}}$,$b = -2.1472\times10^{-10}\ \mathrm{MPa^{-2}}$,压力范围为 0～4.5 GPa。

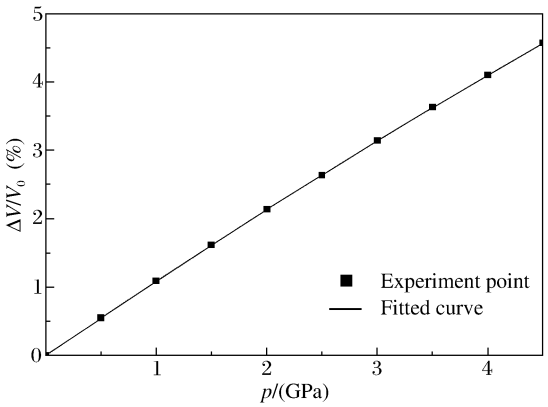


图 1　$BaCuO_{2.5}$在 4.5 GPa 内的 p-V 关系

Fig. 1　p-V relationship for $BaCuO_{2.5}$ up to 4.5 GPa

用以下方程

$$\gamma_0 = -b/a^2 - 2/3 \tag{2}$$

$$B_0 = 1/a \tag{3}$$

$$B'_0 = -2b/a^2 - 1 \tag{4}$$

计算得出了样品的 Grüneisen 参数 γ_0,体弹模量 B_0 和 B_0 的压力导数 B'_0,其结果如下

$$\gamma_0 = 1.07,\ B_0 = 89.969\ \mathrm{GPa},\ B'_0 = 2.476$$

用这种测量方法得到的状态方程,计算得出的体弹模量 B_0 一般偏小,这可能是由于测量样品是粉末,尽管进行了预压,消除了孔隙的影响,但其中的晶界效应难以完全消除,这样得到的体弹模量 B_0 不完全反映了晶格的变化,还有晶界的影响。从图 1 可以看出,样品在 4.5 GPa 内没有发生相变。

R-p 和 C-p 实验结果见图 2、图 3。由图所示,在整个压力范围内,电阻、电容一直缓慢变化,没有出现突变。电阻变小可能是由于压力的作用,使得晶粒间的连接更紧密,而使导电性能变好,从而使样品电阻减小。而通常对于绝缘体和半导体,在压力作用下能隙变窄,传导性质增强,因此电阻缓慢减小。

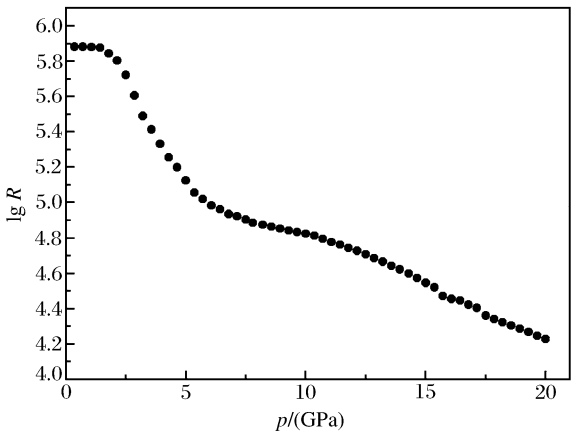


图 2　$BaCuO_{2.5}$的 R-p 关系

Fig. 2　R-p relationship for $BaCuO_{2.5}$

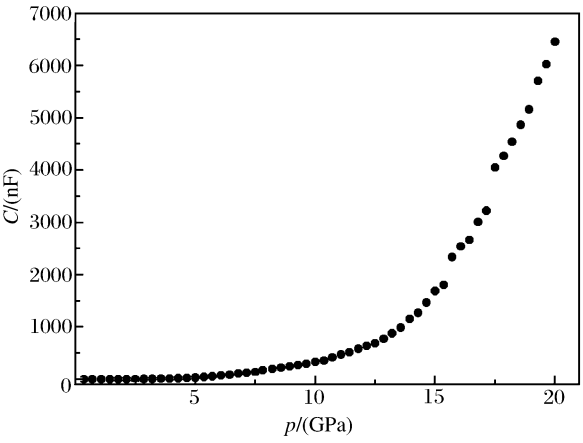


图 3　$BaCuO_{2.5}$的 C-p 关系

Fig. 3　C-p relationship for $BaCuO_{2.5}$

4 结 论

测量了 $BaCuO_{2.5}$ 粉末样品在室温下、4.5 GPa 内的 p-V 关系，用 Bridgman 方程计算得出了样品的 Grüneisen 参数 γ_0、体弹模量 B_0 和 B_0 的压力导数 B'_0。同时测量了样品的 R-p、C-p 关系，发现样品电阻一直缓慢减小，并未出现突变，因此认为在 0～20 GPa 内，$BaCuO_{2.5}$ 没有发生相变。电容测量也证实了这一点。

References:

[1] Arjomand M, Machin D. Oxide Chemistry. Part II. Ternary Oxides Containing Copper in Oxidation States-I,-II,-III, and-IV [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1975, 11: 1061.

[2] Wu M M, Su Q, Hu G, et al. Preparation and Properties of $BaCuO_{2.5}$ and Its Related Oxides [J]. Normal of Solid State Chem, 1994, 110: 389－392.

[3] Whal K, Klemm W. Über Kaliumcuprat (Ⅲ) [J]. Z Anorg Allg Chem, 1952, 270: 69.

[4] Bringley J F, Scott B A, La Placa S J, et al. Synthesis of the Defect Perovskite Series $LaCuO_3$ with Copper Valence Varying from 2+ to 3+ [J]. Nature, 1990, 347: 263.

[5] Jin C-Q, Adachi S, Yamauchi H, et al. A New Homologous Series of Compounds: Cu-12(n－1)n [A]. Yamafuji K, Morishita T. Advances in Superconductivity Ⅶ, Proceedings of the 7th International Symposium on Superconductivity (ISS'94) [C]. Hong Kong, 1994. 249－254.

[6] Bao Z X, Zhang Z T. A New Measure Technique of p-V Relationship [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(2): 157. (in Chinese)
鲍忠兴，张芝婷. 一种新的 p-V 关系测量技术 [J]. 高压物理学报，1990，4(2)：157.

[7] Bao Z X, Zhang Z T, Yu T N. The Metallization Transition of GaP, Si and Ge under High Pressure and Its Measure Technique [J]. Chin Sci Bull, 1984, 29(14): 846. (in Chinese)
鲍忠兴，张芝婷，俞汀南. GaP、Si 和 Ge 在高压下的金属化相变及其测定方法 [J]. 科学通报，1984，29(14)：846.

[8] Bao Z X, Schmidt V H, Howell F L. Phase Transitions in KH_2PO_4 and RbH_2PO_4 to 14 GPa Observed by Capacitance Change in a Diamond Anvil Cell [J]. J Appl Phys, 1991, 70(11): 6804.

Equation of State and Electric Properties of $BaCuO_{2.5}$ under High Pressures

ZHANG Gong-Mu[1,2,3], BAO Zhong-Xing[1,2,4], LI Feng-Ying[1,2], LIU Cui-Xia[1]
YU Ri-Cheng[1,2], LÜ Tian-Quan[3], JIN Chang-Qing[1,2]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing* 100080, *China*;
2. *Beijing Center for High Pressure Sciences, Beijing* 100080, *China*;
3. *Department of Physics, Jilin University, Changchun* 130023, *China*;
4. *International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110015, *China*)

Abstract: p-V relationship for $BaCuO_{2.5}$ at room temperature and in the pressure range up to 4.5 GPa was obtained using a piston-cylinder type device. Its equation of state, Grüneisen parameter γ_0, bulk modulus B_0, and the first order pressure derivative of B_0 were also acquired. The resistance versus pressure (R-p), and capacitance versus pressure (C-p) relationships up to 20 GPa were simultaneously studied using DAC at room temperature. The results showed that no phase transition occurred under pressure up to 20 GPa.

Key words: high pressure; elastic coefficients; equation of state; resistance; capacitance