文章编号：1000-5773(2004)01-0004-06

高温高压合成顶角氧掺杂型高温超导系列*

靳常青

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

摘要：简要介绍了$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n}(Cl,O)_2$，即三元数法的 Cl-"02$n$"(或四元数 Cl-02$(n-1)n$)超导系列，简称 Cl-系超导体。和通常的高温超导体不同，Cl-系的电荷库由卤化物构成，而非通常的氧化物。即 Cl-系的导电区和电荷库由顶角氯连接，根据这一结构特点用"顶角氧"掺杂，高压合成了 $T_c\approx80$ K 的$(Sr,Ca)_3Cu_2O_4(Cl,O)_2$ 超导体。该化合物具有和全氧化物高温超导体可比的超导性能，表明高温高压合成全新的卤氧超导新材料的潜力，以及开发卤氧化物高温超导体群的研究前景。

关键词：高温超导体(HTSC)；顶角氧掺杂；高温高压合成

中图分类号：O521；TM263 **文献标识码**：A

1 引 言

始于 1986 年 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 的历史性发现[1]，涌现出了一大批钙钛矿类的铜氧化物高温超导体，准二维的[CuO2]平面是高温超导的载体。已有的晶体化学研究结果表明，卤族元素也可形成类钙钛矿结构，若保持基本的[CuO2]平面，将层间结构由通常的氧化物换为卤化物将是开辟新型高温超导体的一个非常诱人的途径。化学平均价态为 Cu^{2+} 的高温超导体母体相是具有反铁磁长程有序的绝缘体。通过对结构中电荷库区的掺杂，实现向[CuO2]平面注入空穴型(p 型)或电子型(n 型)载流子，形成相应的 p 型或 n 型超导体。随着载流子浓度的增加，母体相渐历反铁磁绝缘体→超导体→金属体的相变。从晶体结构的分块堆积角度，高温超导体结构可分解为两大部分：(1) 含[CuO2]平面的超导载流层区，(2) 电荷库区。迄今，具有钙钛矿类结构的准二维[CuO2]平面被认为是高温超导体的核心，"电荷库"向[CuO2]平面提供载流子。通常对电荷库区的化学掺杂机制有：不同价态元素的替代，如易于实现的异价金属离子替代；组分的非化学计量化，如常见的氧含量的非计量比(调整格点氧的含量、引入间隙氧等)。

目前除具有 T' 相结构的 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 类和无限层结构的 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 类是 n 型外，已知的高温超导体均为 p 型。p 型高温超导体通常是由异价金属离子替代或氧含量的非计量比，引入空穴型载流子，实现[CuO2]平面上 Cu 的平均价态的变化。p 型高温超导体在晶体构成上，与电荷库区相邻的[CuO2]平面上的 Cu 离子均具有八面体或金字塔型的氧配位构型。如图 1 所示，电荷库区的配位氧因此成为形式上连接[CuO2]平面的"顶角氧"，"顶角氧"是 p 型高温超导体的一个"共有"的结构特征，目前超导临界转变温度高于液氮温区的高温超导体均为 p 型。n 型高温超导体在平均结构上没有"顶角氧"，其超导临界转变温度亦很低(T' 相 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 的 $T_c\approx30$ K；无限层 $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ 的 $T_c\approx$

* **收稿日期**：2003-09-01；**修回日期**：2003-09-30

基金项目：国家自然科学基金资助(50328102)

作者简介：靳常青(1965—)，男，理学博士，研究员，博士生导师，主要研究方向为高压物理、功能材料物理和超导体. E-mail：cqjin@aphy.iphy.ac.cn

40K)。由此引发了有关“顶角氧”之于高温超导临界转变温度关系的争论和猜测。对“顶角氧”作用的进一步认识,可能为高温超导体机理解析提供重要线索,对发展新的高温超导体亦将具有重要的启示。高温超导体在晶体结构上属钙钛矿类,结构致密,与高压热力学条件相匹配。最近高压合成被成功运用于高温超导体的研究[2],在配合新材料开发和机理研究方面,发挥了独特的作用。本文介绍的含卤素的高温超导体系即是和“顶角氧”论题有关的高温高压合成的超导体。

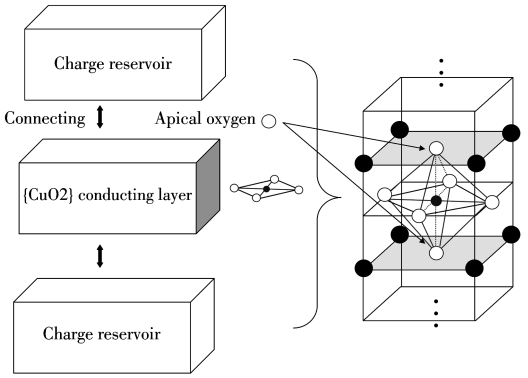


图 1　温超导体导电层和电荷库层的顶角氧连接示意图

Fig. 1　The schematic view of the apical oxygen connection between the conducting and the charge reservoir block of high T_c superconductors

2　Cl-系超导体简介

Cl-系超导系列的化学表达式为$(Sr,Ca)_{n+1}\cdot Cu_nO_{2n+\delta}Cl_{2-x}$,简写为三元数法的 Cl-02$n$ 或四元数法的 Cl-02$(n-1)n$。$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+\delta}Cl_{2-x}$的化学理想配比为$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n}Cl_2$。该体系的一个显著特点是“电荷库区”由碱土卤化物构成,而非通常的氧化物,区别于所熟知的全氧铜氧化物(指组成全部为铜及其它组分的氧化物,余同)。以三元数命名法(3 Digital Nomenclature),$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_n\cdot O_{2n}Cl_2$ 可简写为 Cl-02n,式中的 Cl 是有别于全氧化合物的 02n 系列。如图 2 所示,晶体构成上,依 c 轴在 $n=1$ 的 Cl-021 组元 $Sr_2CuO_2Cl_2$ 中插入$(n-1)$个无限层结构单元[CaCuO2],则形成第 n 阶 Cl-02n 组元。图 3 给出了无限层组装模式中,$(Sr,Ca)_{n+1}\cdot Cu_nO_{2n}Cl_2$ 的电荷库、导电层的构成示意图,该系列的电荷库不含有重金属层。表 1 列出了 As-Prepared Cl-02n 的超导转变温度。表 2 列出了相应组元的晶格参数。

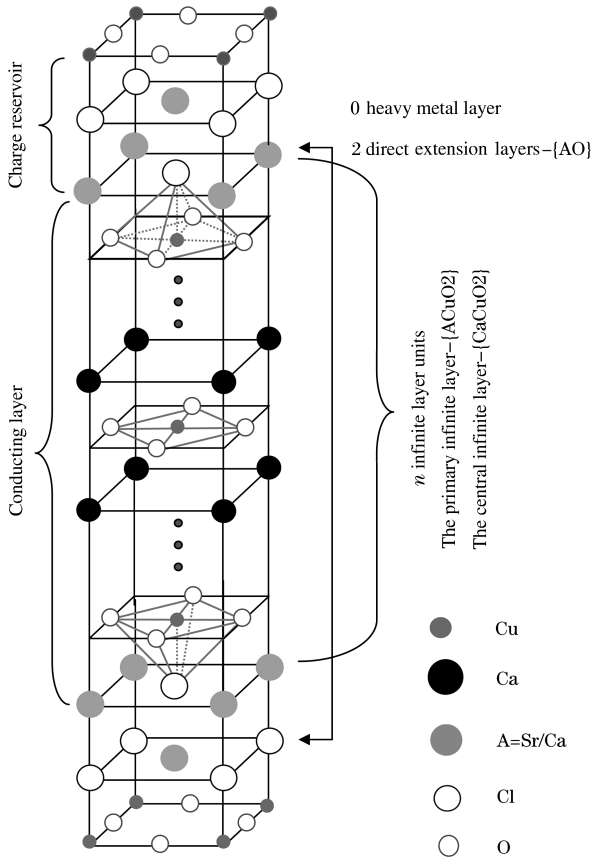


图 2　Cl-系超导体的结构组装示意图

Fig. 2　The schematic view of the crystal structure of Cl-superconducting homologous series

“电荷库区”由卤化物组成,导致$(Sr,Ca)_{n+1}\cdot Cu_nO_{2n}Cl_2$ 中连接[CuO2]平面与“电荷库区”的是“顶角卤素”,而非通常的“顶角氧”,形成与全氧铜氧化物高温超导体明显不同的结构特征。在这样的体系中寻求新的高温超导体,开展有关的物理问题及其晶体化学的关联研究,如电荷库区与[CuO2]平面间的电荷转移、载流子的产生过程、c 轴的隧穿效应等,将具备全然一新的结构特征。

表 1 Cl-系超导体的临界转变温度 T_c[1]

Table 1 The superconducting transition temperature of Cl-system superconductors[1]

Critical transition temperature	$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+\delta}Cl_{2-x}$ 3 digital nomenclature (4 digital nomenclature)		
	$(Sr,Ca)_2CuO_{2+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-021 (Cl-0201)	$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-022 (Cl-0212)	$(Sr,Ca)_4Cu_3O_{6+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-023 (Cl-0223)
T_c/(K)	30	80	80

Note:(1) The as-prepared sample without post annealing.

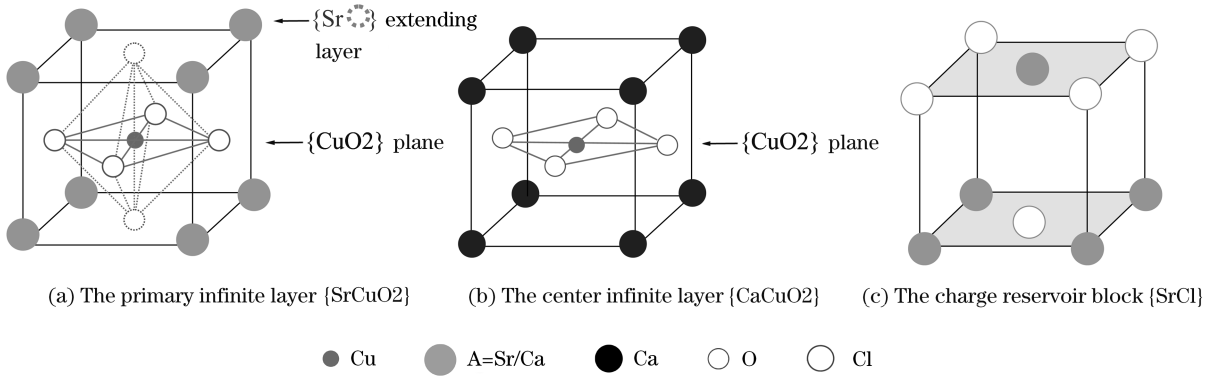


图 3 Cl-系超导体的无限层构造示意图

Fig. 3 The structure assembly of Cl-superconducting homologous series based on the infinite layer extension conception

表 2 Cl-系超导体的晶胞参数

Table 2 The lattice parameter of Cl-superconducting homologous series

Lattice parameters	$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n+\delta}Cl_{2-x}$ 3 digital nomenclature (4 digital nomenclature)		
	$(Sr,Ca)_2CuO_{2+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-021 (Cl-0201)	$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-022 (Cl-0212)	$(Sr,Ca)_4Cu_3O_{6+\delta}Cl_{2-x}$ Cl-023 (Cl-0223)
a/(nm)	0.386	0.386	0.386
c[1]/(nm)	1.48	1.80	2.10

Note:(1) $c\approx 0.84+0.32(n-1)$ nm.

$(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n}Cl_2$ 中 Cu 的平均价态为 Cu^{2+},具有与已知高温超导体的母体相类似的反铁磁绝缘体基态。从这样的母体相向高温超导相的过渡,其关键是实现向[CuO2]平面注入载流子。由于卤族元素(特别是 F 与 Cl)与金属形成很强和稳定的离子键合,原则上不容易在卤化物中实施常规的化学掺杂。M. Al-Mamouri 等[3]通过低温合成途径,获得了具有"021"结构的 $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$,间隙卤素"F"被认为是主要的空穴掺杂机制,他们观测到 $T_c\approx 46$ K 的 p 型超导转变。Z. Hiroi 等[4]利用高温高压合成了 $(Ca,Na)_2CuO_2Cl_2$,获得了 $T_c\approx 26$ K 的 p 型超导转变,异价金属离子替代(Na^+ 替代 Ca^{2+})被认为是主要的掺杂机制。鉴于该类含有卤素的铜氧化物的结构特点,即电荷库区由卤化物组成,我们设计了一个全新的载流子掺杂机制——"顶角氧掺杂":用(二价)氧部分替代顶角(一价)卤素,即以掺杂的方式引入母体相中本不具有的"顶角氧",以异价阴离子替代的方式产生 p 型载流子。采用高温高压合成法,我们成功地获得了具有"022"结构的 $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$ 超导体[5],简称 Cl-022。这也是首次实现了以异价阴离子替代为主要掺杂方式获得 p 型高温超导体。图 4 给出了 Cl-022 的晶体结构示意图,作为 Cl-022 系列的 $n=2$ 组元,Cl-022 晶体学上与 $(La,Sr)_2CaCu_2O_6$ 同构。

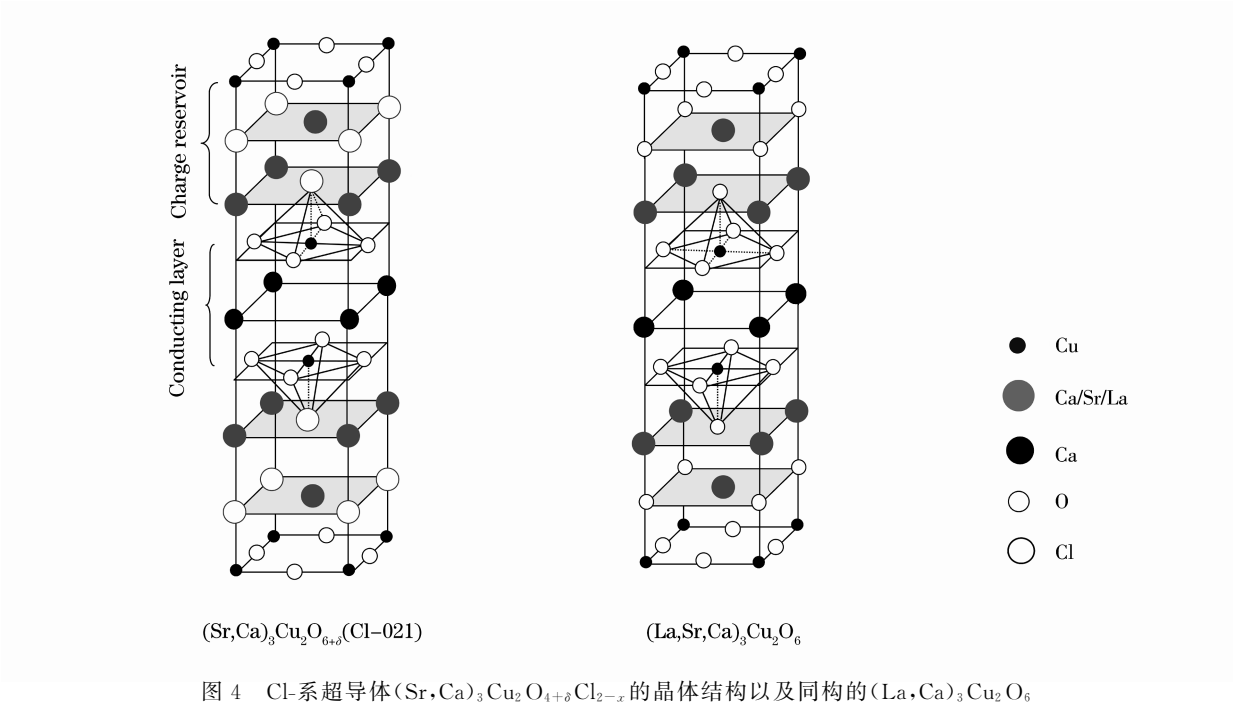


图 4　Cl-系超导体$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$的晶体结构以及同构的$(La,Ca)_3Cu_2O_6$
(注意它们的导电层和电荷库层的连接,一个为顶角氧,一个为含有顶角氯)

Fig. 4　The crystal structure of $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$ oxyhalide superconductor and its isostructural oxide counterpart $(La,Ca)_3Cu_2O_6$
(Noting the connection between the conducting layer and the charge reservoir: the former is containing apical halogen, while the latter is apical oxygen)

3　Cl-系超导体的基本物性

高温超导体有别于传统第Ⅱ类超导体的一个显著的热力学行为是,在上下临界场之间存在明显的不可逆场 H_{irr},且 H_{irr}值(约几特斯拉)远小于其上临界场值(约 10^2 T)。由于在 H_{irr}以上磁通线的漂移导致显著的能量耗散,实际的超导运行区间只能在 H_{irr}以下。H_{irr}随温度上升迅速下降,为高温超导体在高温高场的应用带来严重的困扰。图 5 给出了 Cl-022 样品的不可逆场的数据。同时列于图 5 的还有根据文献报导的全氧高温超导体的数据。

在 T_c 附近的 H_{irr}随温度的变化通常可用幂指数关系描述[6]:$H_{irr}(T)=H_{irr}(0)(1-T/T_c)^n$。其中 n 是一个和磁通运动模型有关的参数,如 $n=3/2$ 对应于巨磁通蠕动模型,而 $n=2$ 对应于磁通融化模型等。可以看出,Cl-022 的约化 H_{irr}线的基本走向与图中所列的全氧高温超导体类似。Cl-022 的 H_{irr}可用 $n\approx2$ 的指数关系描述,表明 Cl-022 的不可逆场可能主要是磁通融化参与的过程。

为了考察层间结构的影响,图 5 选择的全氧 HTSC 和 Cl-022 一样,均为双层[CuO2]平面(Y-123,90 K;Bi-2212,89 K;Hg-1212,120 K)。图 6 表明 Cl-022 的约化 H_{irr}线位于 Y-123 和 Bi-2212 之间,靠近 Hg-1212。这对多层卤氧高温超导体应用开发而言,是颇为令人鼓舞的。表 3 列出了几类主要的含两层[CuO2]平面的高温超导体的超导特性及构成。

图 6 是 Cl-022 的超导转变的测试结果,直流磁化率的测试给出超导转变温度达 80 K,比同构的 $(La,Sr)_2CaCu_2O_6$ 的 T_c(60 K)高约 20 K。$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$作为第一个 T_c 在液氮温区以上的层间结构含有卤素的高温超导体,标志着高温超导体的存在范围有了一个崭新的拓宽。“顶角氧掺杂”为高温超导体的载流子引入提供和建立了一个新的途径,对进一步考证“顶角氧”对铜氧化物高温超导机理的可能作用,提供了新的视野。

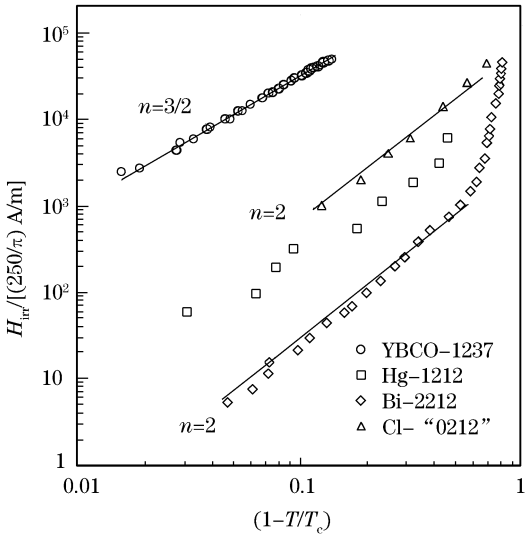


图 5 Cl-系超导体和其它含两层[CuO2]平面的高温超导体的约化不可逆线

Fig. 5 The reduced irreversibility line of the double layered high T_c superconductors

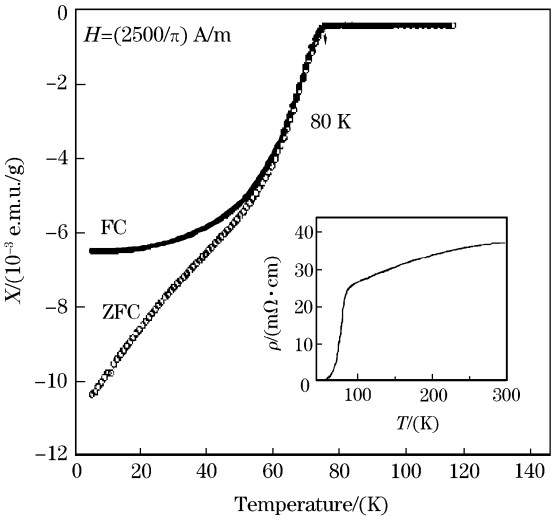


图 6 Cl-系超导体的超导转变曲线

Fig. 6 The superconducting transition of $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$

表 3 具有两层[CuO2]面的高温超导体的转变温度及电荷库比较

Table 3 Comparison of the high T_c cuprates containing two [CuO2] planes

High T_c superconductor		Parameter	
		T_c/(K)	Charge reservior type, chemical composition
022	$(La,Sr,Ca)_3Cu_2O_6$	60	Rock salt, oxide
	$(Sr,Ca)_2CuO_{2+\delta}Cl_{2-x}$	80	Rock salt, oxyhalide
122	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Cu-122)	≈ 90	Perovskite, oxide
	$TlBa_2CaCu_nO_{6+\delta}$	≈100	Rock salt, oxide
	$HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$	≈110	Rock salt, oxide
	$PbSr_2CaCu_2O_{6+\delta}$	≈100	Rock salt, oxide
222	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{6+\delta}$	≈100	Rock salt, oxide

通过上述实验数据可以看到，卤氧和全氧高温超导体具有基本一致的变化趋势，这意味着将可以参照全氧高温超导体进行卤氧高温超导体及二者的协同研究。以往对铜氧化物超导体的组元变化集中于金属元素，即建立于铜基全氧化物基础上，由此衍生了不同的高温超导体系列。在高温超导体结构中引入除氧以外的又一种易于成键的阴离子——卤素，代表高温超导新材料的发展的方向之一，同时也有助于高温超导机理的研究。

本工作得到国家自然科学基金委员会、中国科学院、科学技术部的支持。

References:

[1] Bednorz J Z, Müller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System [J]. Z Phys B, 1986, 64: 189.

[2] Yamauchi H, Tamura T, Wu X J, et al. A Missing Link Is Found: A Novel Homologous Series of Superconducting

Pb-Based Cuprates [J]. Jpn J Appl Phys,1995,34:L349－L351.

[3] Al-Mamouri M,Edwards P P,Greaves C,et al. Synthesis and Superconducting Properties of the Strotium Copper Oxy-Fluoride $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$[J]. Nature,1994,369:382.

[4] Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M. Probable Hole-Doped Superconductivity without Apical Oxygens in $(Ca,Na)_2CuO_2Cl_2$[J]. Nature,1994,371:139.

[5] Jin C Q,Wu X J,Laffez P,et al. Superconductivity above 80 K in $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-x}$ Induced by Apical Oxygen Doping [J]. Nature,1995,375:301－303.

[6] Bean C P. Magnetization of High Field Superconductor [J]. Rev Mod Phys,1964,36:31.

The High Pressure Synthesis and Properties of Apical Oxygen Doped High T_c Superconductors

JIN Chang-Qing

(*Institute of Physics,Chinese Academy of Sciences,Beijing* 100080,*China*)

Abstract: The $(Sr,Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n}(Cl,O)_2$ superconducting homologous series have been briefly introduced. The emphasis is on the special charge reservoir block of the oxyhalide high T_c superconductror (HTSC),which consists of the halide layer instead of the routine oxide layer. Consequently the apical oxygen related to the p-type HTSC is missed in the compound whereas the apical chlorine bridges the conducting layer and the charge reservoir. In the context a novel hole doping mechanism named"apical oxygen doping"was introduced through partially substituting oxygen for chlorine. This chemical doping leads to an 80 K superconducting transition in the high pressure synthesized double layered $(Sr,Ca)_3Cu_2O_4(Cl,O)_2$ oxyhalide. Not only the high T_c,the oxyhalide cuprate superconductor also demonstrates the comparable physical properties to those of the full oxide HTSC,indicating the promising prospects to develop new high T_c oxyhalide superconductors.

Key words: high T_c superconductors;apical oxygen doping;high pressure high temperature synthesis