文章编号：1000-5773(2006)04-0415-06

压力及高压增氧对 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 结构及输运性质的影响*

吴云龙[1,2]，宋春梅[1,3]，熊玉峰[4]，李来风[1]

(1. 中国科学院理化技术研究所，北京 100080；
2. 中国科学院研究生院，北京 100039；
3. 遵义师范学院物理系，贵州遵义 563002；
4. 国家纳米科学研究中心，北京 100080)

摘要：对常压、高压、高压增氧条件下合成的 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ ($0 \leqslant x \leqslant 2.0$) 结构进行了研究。常压合成样品清晰地反应出样品由 T→T+T′→T′相的变化，其中，T 相：$0 < x < 0.2$；T+T′相：$0.2 < x < 1.0$；T′相：$1.0 < x < 2.0$。随着 x 的增加，晶胞参数呈现下降趋势。高压样品没有明显出现 T+T′相的过渡阶段，而高压增氧样品更表现为稳定的 T 相。并且高压、高压增氧样品比常压合成样品含有较多的缺陷。SEM 照片显示高压和高压增氧样品比常压合成样品具有更高的质密度，而高氧压的过程也使晶粒变得粗糙和易碎。只有 T 相高氧压合成样品呈现金属性电阻行为，在 $x \leqslant 0.5$ 时，低温下出现超导电性，并且与交流磁化率结果相吻合。

关键词：T 相；T′相；高压；高温超导；R_2CuO_4

中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

化学通式为 R_2CuO_4 的稀土铜氧化合物，由两种不同的晶体结构构成：K_2NiF_4 型(简称为 T 相)和 Nd_2CuO_4(T′相)[1]。只有离子半径较大的 La^{3+} 才能构成 T 相 214 结构，而 T′相则包含离子半径较小的 R^{3+}，如 R=Nd，Pr，Sm，Eu，Gd。两种结构的共同点在于：都存在被 R－O(2)块分隔的 Cu－O(1)层。T 和 T′相结构区别可以简单地认为是 R－O 之间排列上的差异：它们分别对应着岩盐结构和萤石结构。图 1 给出了两种结构示意图[2]。

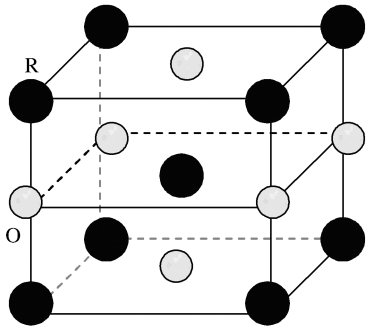


图 1(a) 岩盐结构

Fig. 1(a) Rock salt type

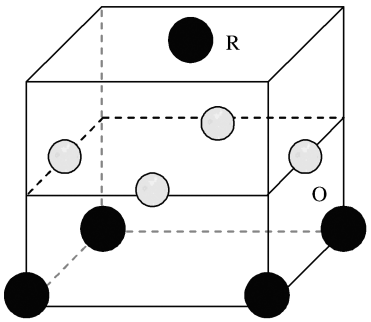


图 1(b) 萤石结构

Fig. 1(b) Fluorite type

结构相对简单的 R_2CuO_4 系统方便人们去研究原子尺度效应引起结构相变。通过较小半径的 R^{3+}

* **收稿日期**：2005-10-18；**修回日期**：2006-01-01

作者简介：吴云龙(1972—)，男，博士研究生，主要从事高温超导材料研究. E-mail：ylwu@mail.ipc.ac.cn

对 La^{3+} 的部分替代也能形成稳定 214 结构，逐渐增加 R^{3+} 可得到 T→T′相的转变。在 $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ 系列中，一定量的 Nd^{3+} 对 La^{3+} 的替代，在 $x\approx0.5$ 时完成 T→T′相的转变[3-6]。然而，其中也有报道认为相稳定范围强烈地依赖合成和退火条件。并且还有出现其他相的报道，如在 $x\approx0.5$ 附近所谓的 T″相[7]和在 $x\approx1$ 出现的亚稳态的 T^* 结构[8]，以及最近对 $La_{2-x}Pr_xCuO_4$ 研究报道[9]中关于结构上存在一个富 La 的四方相，它比富 Pr 的 T′相晶格常数要大。这些现象表明，$RR'CuO_4$ 系统的相图非常复杂。

相的稳定性可以通过 Goldschmidt 容忍因子 t 测定[6,10]

$$t=\frac{r_i(R^{3+})+r_i(O^{2-})}{\sqrt{2}\left[r_i(Cu^{2+})+r_i(O^{2-})\right]}$$

式中：r 是在室温下得到的离子半径，理想情况下，$t=1$，而 T 相情况是 $0.866\leqslant t\leqslant1$。按照 Shannon 和 Prewitt[11]给出的室温离子半径得到，T 相 La_2CuO_4 中 $t\approx0.8685$。但是，当稀土离子半径（或者稀土离子平均半径）太小，即 $t<0.866$，T 相不再稳定，在结构上将形成 T′相，相应的 $0.830\leqslant t\leqslant0.865$。如 T′相 Pr_2CuO_4 中 $t\approx0.8562$。T 相和 T′相最重要的属性是它们分别形成空穴掺杂和电子掺杂超导体[12-13]。

材料的结构研究不仅加深对材料性能的理解，同时也是物理、化学领域研究的一个重要分支，它能够帮助理解物质更深层的机理问题。而通过掺杂引发结构相变是探索物质结构稳定性的一种途径，在高温超导研究中备受重视。作为大多数高温超导铜氧化物母相的钙钛矿结构，其很大范围内结构的稳定性一直为人们所关注，这也是为高温超导理论的诞生提供有用的数据。虽然已有 Nd^{3+} 对 La^{3+} 的替代研究 T→T′相转变，但是仍然需要更多的实验数据，同时 Sm^{3+} 对 La^{3+} 的替代研究报道较少，而且，Sm_2CuO_4 作为一种典型的 T′相结构，通过 Ce^{4+} 对 Sm^{3+} 替代，在还原气氛中可以形成 T′相电子型超导体。La_2CuO_4-Sm_2CuO_4 系统同样提供了一个很好的例子以研究固相合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 从 T 相向 T′相结构的变化。

2 实 验

常压样品合成过程与大多数文献上报道的方法基本相同：按照化学式 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 的摩尔比将干燥好的 La_2O_3、Sm_2O_3 和 CuO 进行称量，在玛瑙研钵中反复研磨，使粉末充分均匀混合，之后将混合物压成片，在常压大气气氛中、980 ℃下、在 Al_2O_3 坩锅内烧结 70 h 左右，其间经过三次重新研磨压片，以便材料彻底均匀反应。其后，将反应过的粉末再次研磨，并压成薄片，将这些薄片在空气中加热到 1 000 ℃，烧结 48 h，留部分为常压样品，其余研磨成粉末，准备高压反应。高压样品是取常压合成样品粉末，在模具上压成直径为 6～7 mm、高为 3 mm 左右的圆柱，用厚度为 60 μm 的银箔包裹，外围包以 NaCl，NaCl 不仅作为传压介质，同时，研磨过的 NaCl 颗粒在银箔外压成外壳，可以起到防止样品污染和保持高氧压气氛环境。石墨管为加热元件，外面套以叶蜡石块作为传压介质，在六面顶压机上进行，合成条件为：6 GPa、850 ℃、30 min。高压增氧中加入的氧化剂为 $KClO_4$，研究中主要加入量约为 2%（质量分数）的 $KClO_4$。其他条件同高压样品。

样品的晶体结构分析在 18 kW 转靶 X 射线衍射仪（MXP18A-HF）上进行，辐射为 Cu K_α。样品表面形貌由日立公司 W 丝冷场扫描电镜（S-4300）提供。室温至 10 K 的交流磁化率通过锁相放大器测量，电阻-温度曲线由标准四引线方法测量。

3 结果和讨论

图 2 给出的是常压合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 样品 X 射线衍射图谱（为了清晰观测 T→T′相的变化过程，只给出了重要部分）。随着 Sm 对 La 替代的增加，材料有 T→T′相变化的过程。在 $x=0.2$ 时，样品为正交结构，简称为 T 相。当掺杂浓度升至 $x=0.4$ 时，在衍射图中，除了保留原有整套的 T 相衍射峰外，出现了一些不能与 T 相对应的衍射峰，这些衍射峰正对应着 T′相。在 $x=0.6$ 时表现得更为清晰：T 和 T′相两套衍射峰同时存在，衍射峰都能在 T 或者 T′相标准衍射图中找到对应，而且衍射峰强度相当。当 Sm 的浓度再增加，T 相成分减少，在 $x>1.0$ 后，变为与 Nd_2CuO_4 同构的四方结构的 T′相单一结构。其相结构比例关系示意图如图 3 所示。从图中显示三个区域：(1) $x\leqslant0.2$ 时，单相的 T 结构区域；

(2) $0.2 \leqslant x \leqslant 1.0$ 时,T 和 T′相共溶区;(3) $x \geqslant 1.0$ 时,单相 T′结构区域。随着 Sm 浓度的增加,T 和 T′结构的晶胞参数都有减小的趋势(在两相交叠区略不符合此规律)。在 T 相,参数 a 减小而 b 增加,导致正交扭曲增大,同时,c 轴明显缩短,正交应变度 $\Delta=2(b-a)/(b+a)$,随着 Sm^{3+} 浓度的增加而变大,这与 Rial 报道[16]随着 R′浓度的增加,正交晶系晶胞参数 a 减小,b 增大,导致正交应变度 Δ 增大相一致。

6 GPa、850 ℃高压下合成样品与常压合成样品相比,X 射线衍射峰存在明显的宽化,如图 4 所示,并且出现明显的未知相。高压样品没有如同常压样品在 T→T′相变化中出现渐变过程,而是在 $x=0.4$ 时出现 T′相,而在 $x=0.6$ 时衍射峰对应于 T′相,而不是常压时的两相共存。在 $x>0.6$ 的高压样品 XRD 中,还包含了部分原料的衍射峰,而在常压中不存在这种现象,说明高压反应使部分原料脱离了化合态结构。由此可知,高压后样品在结构组成上比常压样品复杂,并包含明显的缺陷。高压增氧样品 XRD 表现为更加复杂,如图 5 所示,在 $x=0.6$ 时样品仍然主要保持 T 相结构。

图 6 给出的是在不同合成条件下晶胞参数 a、b、c 以及单位分子式晶胞体积 V/Z 随 Sm 浓度变化

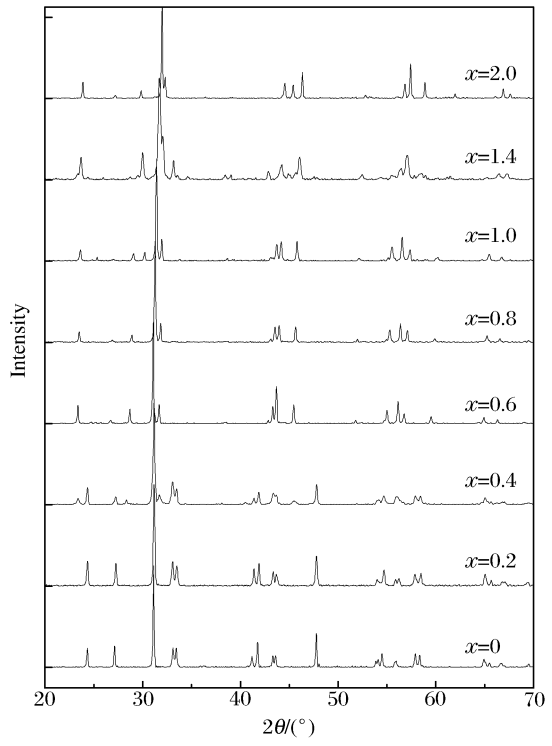


图 4　高压合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 4　The XRD patterns synthesized under high pressure

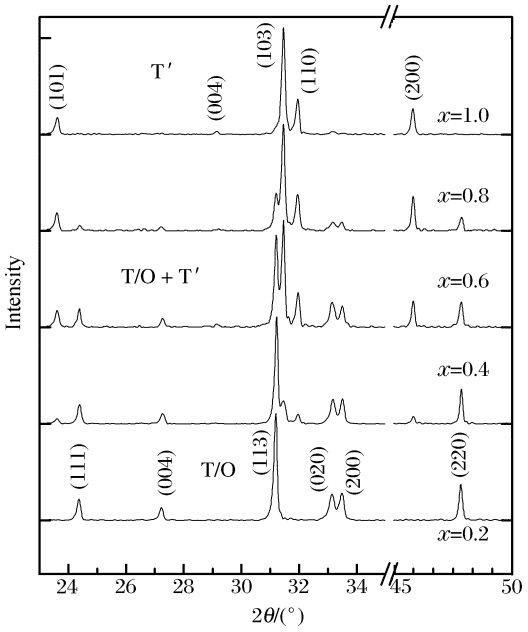


图 2　常压合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 2　The selected XRD patterns at $x=0.2$(T), 0.4, 0.6, 0.8, 1.0(T′) synthesized under atmosphere pressure

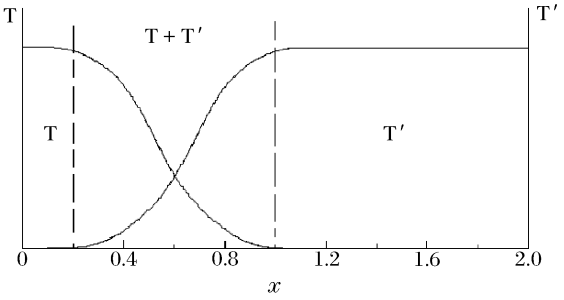


图 3　常压合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 相结构随 x 变化示意图

Fig. 3　Phase relationship for $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ synthesized in atmosphere pressure as a function of x

情况。为了方便比较,将四方结构单胞的晶格常数 a 乘以$\sqrt{2}$。从图 6 中可以看到,常压合成样品数据变化趋势较明显:对于晶胞参数 c,除了晶胞参数随着 Sm 浓度的增加呈现缩小的趋势外,T′结构相对于 T 结构有明显的缩小,由于 T′结构的 CuO_2 面上下缺少与 Cu 配位的两个顶点氧,因此无法形成 T 相中的 Cu—O 六配位的正八面体,而只能以 Cu—O 四配位平面正方形存在,进而导致晶格常数 c 缩小。这个结果也准确地反应出 T→T′相的变化。顶点氧的消失伴随着晶胞参数 a(包括 T 相中的 b)变化,发生变化的过程是:T 相中载流子库层为岩盐结构,而 T′结构中的载流子库层为萤石结构(图 1),发生这种变化是由于 Sm^{3+} 的半径小于 La^{3+} 的半径,Sm—O 间键长小于 La—O 间键长,Sm^{3+} 对 La^{3+} 替代逐渐的增多发生了载流子库层由

岩盐结构向萤石结构的转变。由于$(r_O+r_{La^{3+}})<\sqrt{2}(r_O+r_{Sm^{3+}})$，同时还有 O^{2-} 之间的库仑排斥作用[9]，因此，使 ab 面晶格常数有一定扩张，且 Sm^{3+} 脱离氧平面，与 O^{2-} 在合适的距离成键，如图 1 中萤石结构。也正是由于这种作用，导致 T′结构晶胞参数 a' 大于 T 结构中的 a。单胞体积随着小半径 Sm^{3+} 对 La^{3+} 的替代而呈现缩小趋势，在同一 x 值时，T′相单胞体积要大于 T 相单胞体积。在 6 GPa 高压作用下，$La_{2-x}Sm_xCuO_{4+\delta}$ 样品的 T 相和 T′相的稳定范围都得到扩张，相应地导致两相共存区域的减小。而这种情况在高压增氧样品中表现更为明显，在 $0.6<x<0.8$ 的范围内，完成了 T 相向 T′相结构转变过程，并且使 T 相稳定的范围增大的 $x<0.6$。两者实验结果说明，高压过程能够减小 T 相和 T′相的混合范围，而增氧的过程能够稳定 214 结构中的 T 相。这是由于增氧向结构中引入了额外的氧，这些额外的氧倾向于停留在 CuO 面上与 Cu^{2+} 配位的顶角位置，这就与 T 相中六配位的 Cu—O 八面体对应，由此可知，增氧对具有顶点氧的 T 相有稳定作用。

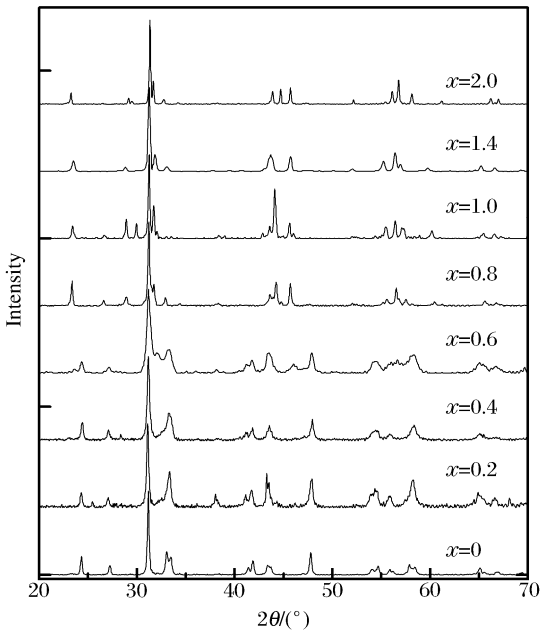


图 5 高压增氧合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_{4+\delta}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 5 The XRD patterns of the samples with high oxygen pressure

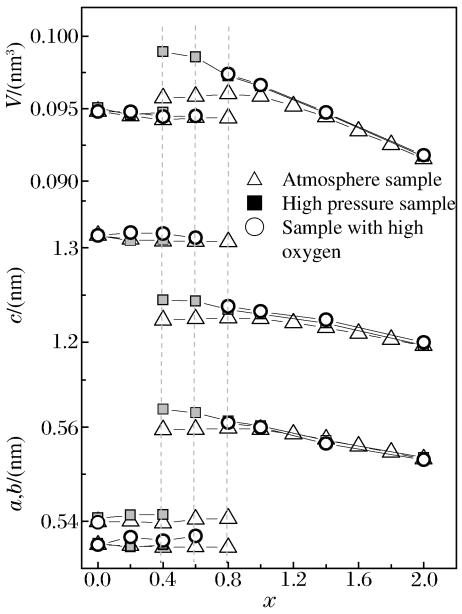
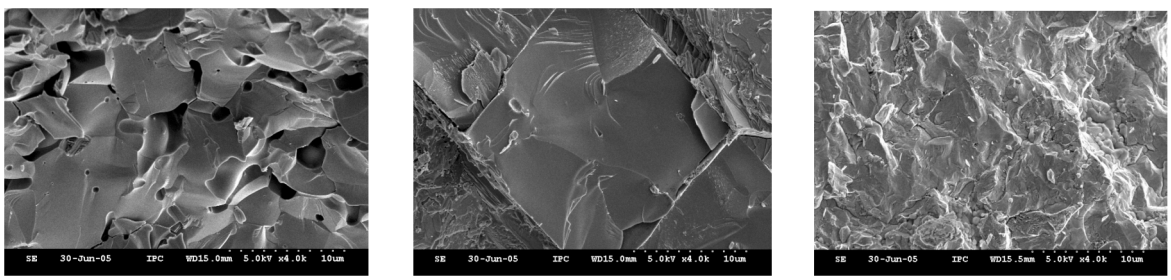


图 6 常压、高压、高压增氧合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 样品晶胞参数随 Sm 浓度变化(T′相的 $a'=\sqrt{2}a$)

Fig. 6 Lattice parameters a, b, c and volume in $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ versus Sm concentration(Tetragonal phase $a'=\sqrt{2}a$))

图 7 是常压、高压、高压增氧样品的 SEM 照片。常压样品比较松散，晶粒表明光滑，晶粒之间存在大量空隙，并且在晶粒上也存在洞状缺陷，在断面上少有被截断的晶粒。这说明在样品形成新鲜断口时，裂缝沿晶界延伸，暗示着微晶粒之间的结合力较弱。这一点正与高压合成样品形成鲜明的对比。



(a) Atmosphere samples (b) High pressure samples (c) Sample with high oxygen

图 7 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 样品的 SEM 照片

Fig. 7 The SEM images of $La_{2-x}Sm_xCuO_4$

图 7(b)显示的是高压合成样品照片,样品晶粒较大,断面清晰,并在断面局部发生解理。与临近晶粒界限清晰,几乎没有半径较小的晶粒存在,表明晶粒之间存在较强的结合力。与常压合成样品相比,材料充满整个空间,几乎没有空隙。高压增氧样品(图 5(c))在质密度上与高压样品相似,结构密实,晶粒较大,材料充满整个视场,没有如同常压合成材料那样存在明显的空余空间。然而,与高压样品不同的是晶粒边界模糊。样品断裂表面比较粗糙,形状不规则,存在大量碎裂颗粒,并且存在裂缝。这些现象说明样品较脆、易碎。同时也说明增氧的过程对样品带来了缺陷,在样品中出现了杂相。晶粒之间存在的缝隙较窄、较短。高压增氧样品电阻-温度曲线在低温下超导转变后没有得到零电阻,说明在样品中没有形成完整的超导电流通路。

对样品进行电输运性质检测表明,所有的常压、高压和 T′相高压增氧样品都是绝缘体,只有 T 相高压增氧样品表现为金属性导电行为,如图 8 所示,而且 $x\leqslant 0.5$ 的高压增氧样品,在低温下出现超导电性,样品超导临界温度列于图 9 中。高压增氧 $La_{2-x}Sm_xCuO_{4+\delta}$ 样品 T_c^{onset} 随着 Sm^{3+} 离子浓度的增加而逐渐且缓慢地减小,直到 $x=0.4$,更高的 Sm^{3+} 对 La^{3+} 的替代导致 T_c 下降较快,而事实上,$x=0.6$ 的样品,超导转变温度已经为零。然而,对 $x=0.6$ 的样品,从图 8 中可以看出,在 19 K 以下,半导体电阻行为偏离原来增长规律,表现为略有下降,似乎在此温度段出现与半导体电阻行为竞争的导电机制。

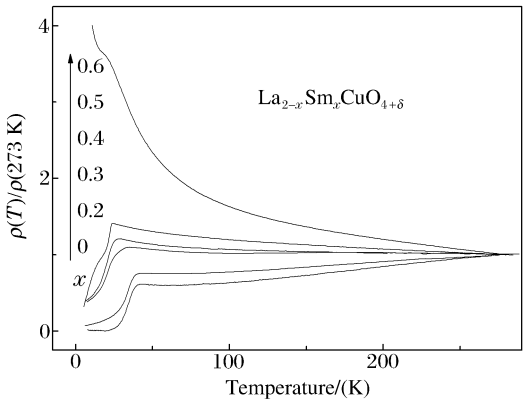


图 8　高压增氧 $La_{2-x}Sm_xCuO_{4+\delta}$ 电阻-温度曲线

Fig. 8　The curves of ρ-T for samples with high oxygen pressure

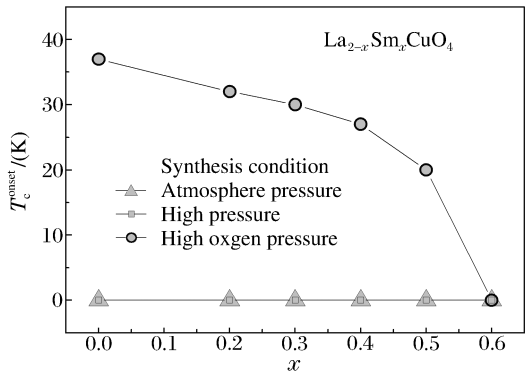


图 9　$La_{2-x}Sm_xCuO_4$ 超导起始转变温度

Fig. 9　The Sm concentration dependence of onset critical temperatures for $La_{2-x}Sm_xCuO_4$

Rial 等[14]对 $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ 研究 Nd^{3+} 对 La^{3+} 替代导致 T_c 下降时发现:随 Nd^{3+} 浓度的增加,由于 T 相晶格的扭曲减小了晶格中过量氧的数目,从而导致 T_c 下降。他们用化学增氧方法得到的 $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ 在 $x=0.5$ 时,T_c 已为零。而 $r_{Nd^{3+}}>r_{Sm^{3+}}$,因此等比例的 Sm^{3+} 对 La^{3+} 的替代比 Nd^{3+} 对 La^{3+} 的替代将引起 T 相晶格结构更大的扭曲,然而高压增氧样品在 Sm^{3+} 浓度 $x=0.5$ 时依然 $T_c^{onset}\approx 20$ K,从以上比较可以看出,高压增氧方法具有较高的增氧效率。

4　结　论

常压、高压、高压增氧方法合成 $La_{2-x}Sm_xCuO_4$($0\leqslant x\leqslant 2.0$) 样品的 XRD 结果显示,随着 x 的增加,常压样品清楚地表现为材料结构由 T 相→T+T′相→T′相的变化过程。样品的晶胞参数随着 Sm 浓度的增加而减小,只是在两相共存区域变化略有异常。T 相与 T′相相比,晶胞参数 a 较小,c 较大,这是因为导电层中顶点氧的消失和载流子库层由岩盐结构变为萤石结构共同作用的结果。高压和高压增氧样品大体上也能反应出这种变化趋势,但是与常压样品相比,导致相变化的 Sm 浓度的范围不同,XRD 衍射峰宽化。扫描电镜观测表明,不同合成条件样品的晶粒都较大。常压合成样品质地稀松,晶粒之间存在大量空隙,在晶粒上也存有空隙。而高压和高压增氧样品质地紧密,高压样品晶粒晶界清晰,高压增氧样品晶界不清,并有少量的细小的裂纹。样品的电输运性质和交流磁化率测量结果:高压增氧 $0\leqslant x\leqslant 0.5$ 的样品在低温下出现超导现象,其余所有样品都表现为绝缘体(或半导体)行为,说明高压增氧是一种非常有效的增氧方式。

References:

[1] Grand V B, Müller-Buschbaum H, Schweizer M, et al. The Crystal Structure of Rare Earth Oxocuprates: La_2CuO_4, Gd_2CuO_4 [J]. Z Anorg Allg Chem, 1977, 428: 120-123.

[2] Jin C Q. The Structure Assembly of High T_c Superconductor [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(3): 161-168. (in Chinese)
靳常青. 高温超导体的结构组装 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(3): 161-168.

[3] Takeda Y, Yoshikawa K, Yamamoto O, et al. Superconductivity of $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+z}$ Prepared under High Oxygen Pressure: Suppression of the Phase Separation Seen in La_2CuO_{4+z} [J]. J Solid State Chem, 1991, 92: 241-246.

[4] Arrouy F, Wattiaux A, Cros C, et al. Superconducting Behaviour of the T/O Structural Type Phase $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ ($0<x<0.60$) under Oxidizing Conditions [J]. Physica C, 1991, 175: 342-346.

[5] Arrouy F, Wattiaux A, Marquestaut E, et al. Superconductivity in the La_2CuO_4-Nd_2CuO_4 System after Treatment under Oxidizing Conditions [J]. J Solid State Chem, 1995, 115: 540-548.

[6] Crawford M K, Harlow R L, Mccarron E M, et al. Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Study of Electrochemically Oxidized $La_2CuO_{4+\delta}$ and $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$ [J]. J Phys Chem Solids, 1995, 56: 1459-1469.

[7] Manthiran A, Goodenough J B. Crystal Chemistry of the $La_{2-y}Ln_yCuO_4$ (Ln=Pr, Nd) Systems [J]. J Solid State Chem, 1990, 87: 402-407.

[8] Bringley J F, Trail S S, Scott B A. An Ionic Model of the Crystal Chemistry in the Superconducting Copper Oxides of Stoichiometry $(RE)_2CuO_4$ [J]. J Solid State Chem, 1991, 86: 310-322.

[9] Ikeda Y, Yamada K, Kusano Y, et al. A New Tetragonal Phase in La-Rich $Pr_{2-x}La_xCuO_4$ ($1.35<x<1.5$) [J]. Physica C, 2002, 378-381: 395-398.

[10] Goodenough J B, Manthiram A. Crystal Chemistry and Superconductivity of the Copper Oxides [J]. J Solid State Chem, 1990, 88: 115-139.

[11] Shannon R D, Prewitt C T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides [J]. Acta Cryst, 1969, 25: 925-946.

[12] Bednorz J B, Müller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System [J]. Z Phys B, 1986, 64: 189-193.

[13] Tokura Y, Takaji H, Ushida S. A Superconducting Copper Oxide Compound with Electrons as the Charge Carriers [J]. Nature, 1989, 337: 345-347.

[14] Rial C, Morán E, Alario-Franco M A, et al. Structure and Superconductivity of Room Temperature Chemically Oxidized $La_{2-x}Nd_xCuO_{4+y}$ ($0\leqslant x\leqslant 0.5$) [J]. Physica C, 1997, 288: 91-104.

Structure Evolution and Transport Properties of $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ at High Pressure

WU Yun-Long[1,2], SONG Chun-Mei[1,3], XIONG Yu-Feng[4], LI Lai-Feng[1]

(1. *Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*;
3. *Department of Physics, Zunyi Normal College, Zunyi* 563002, *China*;
4. *National Center for Nanoscience and Technology, Beijing* 100080, *China*)

Abstract: The structure evolution and transport properties of $La_{2-x}Sm_xCuO_4$ synthesized both at atmosphere pressure and high pressure have been studied. The crystal structure changed from T phase to the T′ phase. Following treatment in high pressure of 6 GPa in 850 ℃, a slight modification in the lattice constants was observed. The results also showed that oxygen pressure tended to stabilize the T structure. The pressure caused the sample density increasing. The high oxygen pressure treatment for the T structure resulted in a drastic decrease of the resistivity at low temperature, indicating a superconductivity with Sm concentration$\leqslant$0.5.

Key words: T phase; T′ phase; structure evolution; high pressure; superconductivity