文章编号：1000-5773(2008)01-0095-04

$Ba_2CuO_2Cl_2$ 的高压合成及原位高压结构稳定性研究*

刘清青[1,2]，王福仁[1]，李凤英[2]，陈良辰[2]，禹日成[2]，靳常青[2]，李延春[3]，刘 景[3]

(1. 北京大学物理学院，北京 100871；
2. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
3. 中国科学院高能物理研究所，北京 100039)

摘要：在高温高压下合成出了单相的 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物，在高压下对该化合物晶体结构的稳定性进行了研究。结果表明，在实验测量的压力范围内，$Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物的晶体结构是稳定的，并且其压缩性表现出较强的各向异性，计算得到了 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物的体弹模量和状态方程。

关键词：高温高压；$Ba_2CuO_2Cl_2$；金刚石压砧

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

大多数高温超导体是通过在反铁磁绝缘体中掺杂电荷载流子而得到的，怎样理解反铁磁母体相到高温超导相的电子结构演化，是高温超导机理研究的关键。单层[CuO2]平面的 $A_2CuO_2Cl_2$ (A=Ca,Sr,Ba)母体化合物结构简单，并且不含有顶角氧，因而引起人们对其进行广泛的研究，其晶体结构如图 1 中插图所示。$A_2CuO_2Cl_2$ (A=Ca,Sr,Ba)在晶体结构上为 K_2NiF_4 结构，由[A2Cl2]岩盐层和[CuO2]平面交替叠加而成，具有与 La_2CuO_4 相似的结构，空间群为 $I4/mmm$，奈尔温度 T_N 在 250～300 K 之间[1]。与全氧铜氧化物相比，卤铜氧化合物含有半径较大的 Cl 离子，其电荷库层偏离[CuO2]平面较远，从而导致[CuO2]平面导电层与电荷库层的耦合减弱，形成具有准二维的[CuO2]平面，因此它是角分辨光电子谱(ARPES)和扫描隧道谱(STM)测量的理想材料。最近，在 $A_2CuO_2Cl_2$ (A=Ca,Sr)化合物的母体相及其高温超导相中，人们开展了角分辨光电子谱和扫描隧道谱的研究，得到了一系列有意义的实验结果[2-5]。由于特殊的晶体结构特性，铜卤氧化合物成为研究高温超导体顶角氧和电子结构的理想体系[6-7]。理论和实验研究发现，在常压下它们的电子结构和性质与其它铜氧化物高温超导体没有本质的区别，在这类超导材料的高温高压合成中，$A_2CuO_2Cl_2$ 化合物母体相通常作为重要的前驱体材料被应用[8-11]。因此进一步开展高压下 $A_2CuO_2Cl_2$ (A=Ca,Sr,Ba)化合物的研究是必要的。

2 实 验

$Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物需要在高温高压下制备，在手套箱里将高纯的 $BaCl_2$、BaO_2 和 Cu 粉末按摩尔比 1∶1∶1 配比称量，经 30 min 研磨使之混合均匀，然后压成∅6 mm×3 mm 的圆片，用金箔包裹，装入高压组装件内，在 5.5 GPa 压力、1 000 ℃温度条件下合成出 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物。高温高压合成是在六面顶大压机上进行的，其中压力采用金属 Bi、Tl 的固相相变点进行标定，温度标定采用 Pt13%Rh/Pt

* **收稿日期**：2007-09-30；**修回日期**：2007-11-26

作者简介：刘清青(1973—)，女，理学博士，主要研究方向为高压物理与超导. E-mail:qqliu@aphy.iphy.ac.cn

型热电偶，用控制加热功率的方法控制温度。首先缓慢升压达到 5.5 GPa，随后升温至 820 W（对应 1 000 ℃），保温保压 30 min 后，淬火至室温卸压，即得到单相的 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物。

利用同步辐射 X 射线衍射能散高压实验技术，在 0～31 GPa 压力范围对 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的晶体结构、压缩性进行研究。实验是在北京同步辐射多色 X 射线源上完成的。实验中采用金刚石压砧（DAC）高压装置，金刚石压砧台面的直径为 500 μm，高压封垫为 T301 不锈钢片，经预压后钻出直径 300 μm 的孔作为样品室，用 Pt 作为压力内标。

3 结果与讨论

图 1 是在高压下合成的 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的 X 射线衍射图谱。结构分析表明，合成出的样品基本为单相，具有四方结构，空间群为 $I4/mmm$，晶格常数 $a=0.4085(2)$ nm，$c=1.6398(4)$ nm。

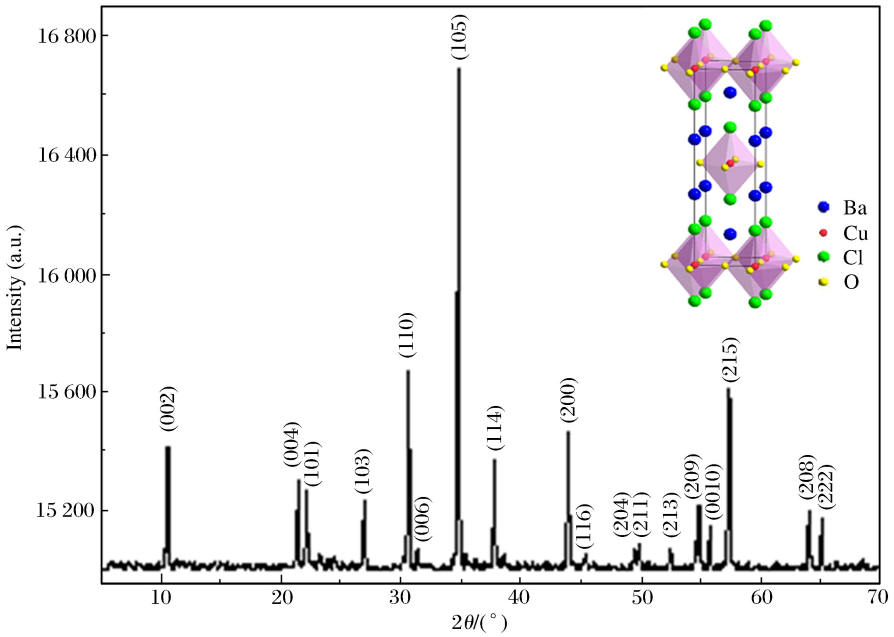


图 1 高压合成的 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的 X 射线衍射图谱（插图是其晶体结构示意图）

Fig. 2 X-ray powder diffraction pattern of $Ba_2CuO_2Cl_2$ synthesized under high pressure (Inset is schematic view of the crystal structure)

图 2 是高压能散 X 射线衍射图谱。在衍射谱的低能端出现一些荧光峰，这主要来自样品和标压材料。在图 2 中可以看到，随着压力的增加，除了 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的（110）峰的强度没有明显的变化以外，其它的样品峰强度明显地减弱，原来较弱的样品峰在压力较高时甚至消失，其压缩性表现出较强的各向异性。当压力释放到常压时，所有的样品峰又回到原来位置，并且没有新峰出现，这说明在实验压力范围内，$Ba_2CuO_2Cl_2$ 的晶体结构是稳定的。由于入射 X 射线的光斑较小（约 50 μm），并且样品是多晶粉末，晶粒较大，加压过程中晶粒的取向，可能导致卸压前后的零压谱中各衍射峰相对强度明显不同。根据图 2所标的样品衍射峰，使用最小二乘法程序计算得到了其晶格参数。图 3 表示晶格参数 a 和 c 的变化率随压力的变化关系。随着压力的增加，a 和 c 缓慢地减小。a 轴的减小可能是由 Cu—O 键长的压缩引起的，而 c 轴的减小可能是由 Ba_2Cl_2 岩盐层的压缩引起的。c 轴的压缩率比 a 轴大，这说明在高压下此类化合物的压缩系数具有较强的各向异性。图 4 给出了体积压缩率随压力的变化关系，样品的体积随着压力的增加而减小。根据压力和压缩率数据，我们用 Birch-Murnaghan 状态方程

$$p=\frac{3}{2}B_0\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3}-\left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}\right]\cdot\left\{1-\left(3-\frac{3}{4}B'_0\right)\cdot\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]\right\}(\mathrm{GPa})$$

拟合实验数据得到，压力导数 $B'_0=4$，$Ba_2CuO_2Cl_2$，零压体弹模量 $B_0=(78.03\pm0.9)$ GPa。

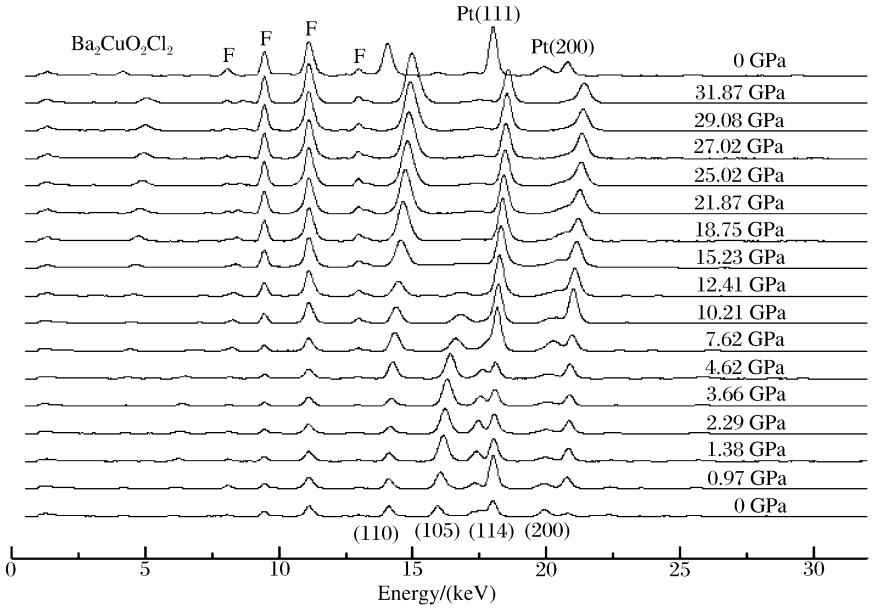


图 2　$Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的高压能散 X 射线衍射图谱

Fig. 2　Energy dispersion spectrum of *in-situ* X-ray diffraction of $Ba_2CuO_2Cl_2$ under different pressures

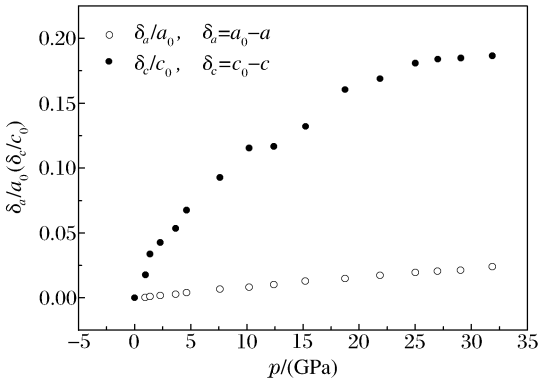


图 3　$Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的晶格参数 a 和 c 变化率随压力的变化关系

Fig. 3　Relationships of the lattice parameters a, and c vs. pressure for $Ba_2CuO_2Cl_2$

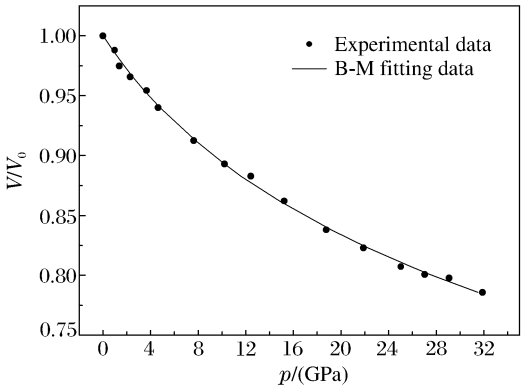


图 4　$Ba_2CuO_2Cl_2$ 样品的体积压缩率随压力的变化关系

Fig. 4　Relationships of the volume compressibility vs. pressure for $Ba_2CuO_2Cl_2$

4　结　论

在 6 GPa、1 000 ℃的高温高压条件下合成了单相的 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 母体相化合物。利用 DAC 技术在 0～30 GPa 压力范围内对 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 化合物进行了原位高压能散 X 射线衍射研究。结果表明，在整个实验压力范围内样品的晶体结构是稳定的，没有结构相变发生，并且表现出较强的各向异性压缩。根据体积压缩率和压力的关系，利用 Birch-Murnaghan 状态方程拟合实验数据，得到 $Ba_2CuO_2Cl_2$ 的零压体弹模量为(78.0±0.9)GPa(压力导数 $B'_0=4$)。

References：

[1]　Miller L L, Wang X L, Wang S X, et al. Synthesis, Structure, and Properties of $Sr_2CuO_2Cl_2$[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 1921-1925.

[2] Ronning F, Kim C, Feng D L, et al. Photoemission Evidence for a Remnant Fermi Surface and a *d*-Wave-Like Dispersion in Insulating $Ca_2CuO_2Cl_2$[J]. Science, 1998, 282: 2067-2072.

[3] Kim C, White P J, Shen Z X, et al. Systematics of the Photoemission Spectral Function of Cuprates: Insulators and Hole- and Electron-Doped Superconductors [J]. Phys Rev Lett, 1998, 80: 4245-4248.

[4] Wells B O, Shen Z X, Matsuura A, et al. *E* versus *k* Relations and Many Body Effects in the Model Insulating Copper Oxide $Sr_2CuO_2Cl_2$[J]. Phys Rev Lett, 1995, 74: 964-967.

[5] Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, et al. A 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$[J]. Nature, 2004, 430: 1001-1005.

[6] Ohta Y, Tohyama T, Maekawa S. Apex Oxygen and Critical Temperature in Copper Oxide Superconductors: Universal Correlation with the Stability of Local Singlets [J]. Phys Rev B, 1990, 43: 2968-2982.

[7] Novikov D L, Freemab A J. Electronic Structure of Superconductors without Apical Oxygen: $Sr_2CuO_2F_2$, $Sr_2CuO_2Cl_2$, and $Ca_2CuO_2Cl_2$[J]. Phys Rev B, 1995, 51: 6675-6679.

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

[9] Jin C Q, Wu X J, Adachi S, et al. High-Pressure Synthesis and Superconducting Properties of the Oxychloride Superconductor $(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$[J]. Phys Rev B, 2000, 61: 778-783.

[10] Jin C Q. The High Pressure Synthesis and Properties of Apical Oxygen Doped High T_c Superconductors [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004, 18(1): 4-9. (in Chinese)
靳常青. 高温高压合成顶角氧掺杂型高温超导系列 [J]. 高压物理学报, 2004, 18(1): 4-9.

[11] Liu Q Q, Qin X M, Yu Y, et al. High Pressure Synthesis of a New Superconductor $Sr_2CuO_{2+\delta}Cl_{2-y}$ Induced by Apical Oxygen Doping [J]. Physica C, 2005, 420: 23-29.

The High Pressure Synthesis and Situ High Pressure Structural Stability of $Ba_2CuO_2Cl_2$

LIU Qing-Qing[1,2], WANG Fu-Ren[1], LI Feng-Ying[2], CHEN Liang-Chen[2], YU Ri-Cheng[2], JIN Chang-Qing[2], LI Yan-Chun[3], LIU Jing[3]

(1. *College of Physics, Peking University, Beijing* 100871, *China*;
2. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
3. *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: $Ba_2CuO_2Cl_2$ was synthesized under high pressure. The crystal structure stability of $Ba_2CuO_2Cl_2$ was investigated under high pressure. It shows that $Ba_2CuO_2Cl_2$ is stable in the studied pressure range but with a relative large anisotropic compressibility.

Key words: high temperature and high pressure; $Ba_2CuO_2Cl_2$; diamond anvil cell