文章编号：1000-5773(2007)01-0015-05

# 0212 型 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 化合物高温高压合成与研究*

杨达晓[1,2]，刘清青[1]，高伟波[1]，于 文[1,2]，李凤英[1]，靳常青[1]

（1. 中国科学院物理研究所，北京 100080；
2. 北京科技大学物理系，北京 100083）

**摘要**：利用“顶角氧掺杂”机制，即以二价氧部分替代顶角一价氯，用 $Ag_2O$ 做氧源，在高温高压下制备了单相的 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品。X 射线衍射分析发现，随着 $Ag_2O$ 含量的增加，$Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品的晶格常数 $a$ 逐渐变小，$c$ 逐渐增大，体现了空穴掺杂的本质。进行了电阻率和磁化率测量，没有发现超导性，可能是空穴载流子没有达到合适的浓度所致。

**关键词**：高温高压合成；顶角氧掺杂；$Ca_3Cu_2O_4Cl_2$

**中图分类号**：O521；TM263 **文献标识码**：A

## 1 引 言

铜氧化物高温超导体被公认由[CuO2]平面导电层和电荷库层两部分组成[1]。导电层包含一层或多层[CuO2]原子层，以及层间区；电荷库层包含由碱土金属或者重金属元素和氧组成的直接外延层和重金属层；导电层和电荷库层通过顶角氧相连接。“顶角氧”是 p-型高温超导体一个共有的结构特征，故顶角氧是高温超导体物性和结构关联研究的一个重要内容。近年来，人们已对它的作用进行了广泛深入的研究[2-4]。

若用卤素替代顶角氧，就得到同构的卤素铜氧化物，如 0201（$K_2NiF_4$ 型）结构的 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 和 $Sr_2CuO_2Cl_2$ 以及 0212（$La_2SrCu_2O_6$ 型）结构的 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 和 $Sr_3Cu_2O_4Cl_2$。这些均是研究顶角氧在高温超导体中所起作用的理想材料。图 1 给出了 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$[5] 的晶体结构示意图。$Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 可以看成是 $La_2SrCu_2O_6$ 中[CuO2]平面外的顶角 O 用 Cl 替换，La 和 Sr 由 Ca 替换而得到的。这些卤素化合物在其母体相中 Cu 的平均价态为＋2 价，且具有与已知的高温超导体母体相类似的反铁磁长程有序绝缘态[6-7]。鉴于该类卤素化合物含有与高温超导体结构相似的结构特征，Jin 等人[8]设计了一个全新的载流子掺杂机制——“顶

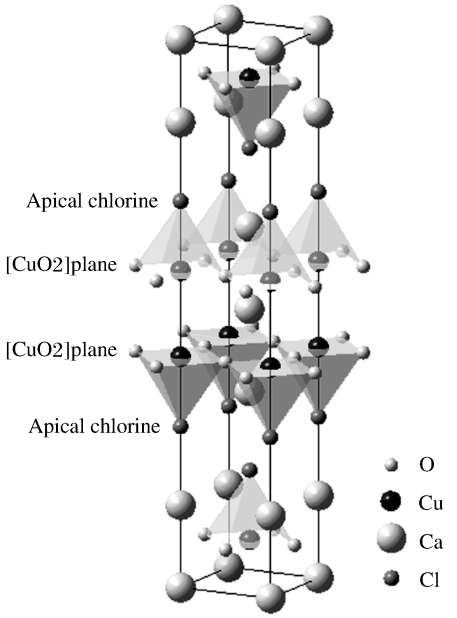



图 1 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic view of the crystal structure of $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$

* **收稿日期**：2006-09-27；**修回日期**：2006-12-30

**基金项目**：国家自然科学基金

**作者简介**：杨达晓（1981—），男，硕士研究生，主要研究方向为高温超导材料. E-mail：fyangdx@sohu.com

角氧掺杂”:用二价氧部分替代顶角上的一价氯,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引入空穴载流子。他们在高温高压下用 $SrO_2$ 作氧源,首次在双层[CuO2]平面的0212-型结构卤氧化物中的[CuO2]平面引入空穴载流子,成功地合成了$(Sr,Ca)_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$超导体(简称 Cl-“0212”),首次制备以异价阴离子替代为主要掺杂方式的 p-型高温超导体。随后,利用顶角氧掺杂机制,人们在高温高压下合成了“$02(n-1)n$”-型结构的 $Sr_2CuO_{2+\delta}Cl_{2-y}$和 Sr-Ca-Cu-O-Cl 体系的多种卤氧化物超导体[9-11]。而对于 Ca-Cu-O-Cl 体系,至今还没有人用顶角氧掺杂方法获得超导体。因此,有必要用这种全新的载流子掺杂机制去研究该体系。

同时,高温高压已成为合成新材料尤其是高温超导体的重要方法。本工作利用高温高压这种方法,用 $Ag_2O$ 作氧源,采用顶角氧掺杂机制,合成 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$化合物,研究随 $Ag_2O$ 含量的变化,顶角的氯离子被氧离子替代的情况和所得样品的晶体结构及其物理性质。

## 2 实 验

采用两步法高压合成 0212 型 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$化合物。首先是制备单相的 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 前驱体。将 99.9%高纯的 CaO 与 $CuCl_2$ 按照 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 化学计量比称量,在玛瑙研钵中充分混合研磨均匀后,在空气中常压 800 ℃条件下烧结 10 h,再仔细研磨后重复烧结一次,以便得到更纯的前驱体材料。然后,将 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 和 $Ag_2O$ 按一定的摩尔比在干燥的环境中称量、混合、均匀研磨。再压成直径 5 mm的小圆片,用金箔包裹,并封装在∅8 mm×15 mm 的 NaCl 圆柱内。其中 $Ag_2O$ 中的氧可以作为高压合成中的氧源,这是在高压合成中诱导产生顶角氧所必需的。将压好的样品放入高压组装件内进行高压合成。样品合成在六面顶大压机上进行,在 5.5 GPa 和 1000 ℃条件下保温 20 min,淬火至室温,最后卸压。

样品晶体结构是在日本 Mac Science 生产的转靶 X 射线衍射仪上、利用 Cu $K_\alpha$ 射线对样品进行衍射分析得到的。晶格常数的计算则是利用 PowderX 软件,结构精修利用 GSAS 软件。而电阻率随温度变化是利用标准的四引线法测量得到的。直流磁化率是在超导量子干涉仪(SQUID)上,加上 2 mT 的外场测量获得的。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的晶体结构和晶格常数

通过改变 $Ag_2O$ 的含量 $x$,高温高压合成了一系列 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品。图2给出了在常压下合成的 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$[5]和高温高压合成的一系列 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$($x=0.4,0.5,0.6,0.7$)样品的 XRD 测试结果。X 射线衍射测量结果表明,当掺杂量 $x=0.4$ 时,样品除了主相 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$外,同时含有 AgCl 和单层[CuO2]平面的 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 杂相。说明当掺杂量较少时,在高温高压条件下容易生成 $Ca_2CuO_2Cl_2$ 和 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$的混合相。在 $x>0.4$ 时,除了少量的 AgCl 外,样品基本为单相的 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$,具有和 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 相同的四方结构。我们使用 PowderX 软件计算出样品 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$的晶格常数 $a$ 和 $c$。

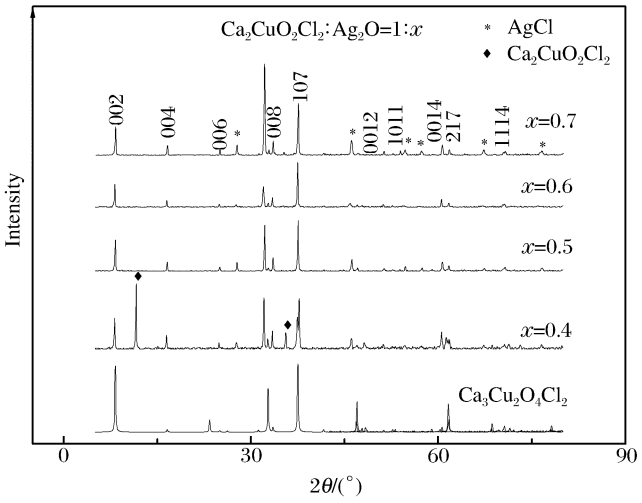



图 2 按照 $Ca_2CuO_2Cl_2:Ag_2O=1:x$ 进行掺杂的样品和 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 的 XRD 图谱

(其中 $x=0.7$ 样品主相按照 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 相指标化)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for the doped samples of ideal component $Ca_2CuO_2Cl_2:Ag_2O=1:x$

(The major phase was indexed into the $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ structure)

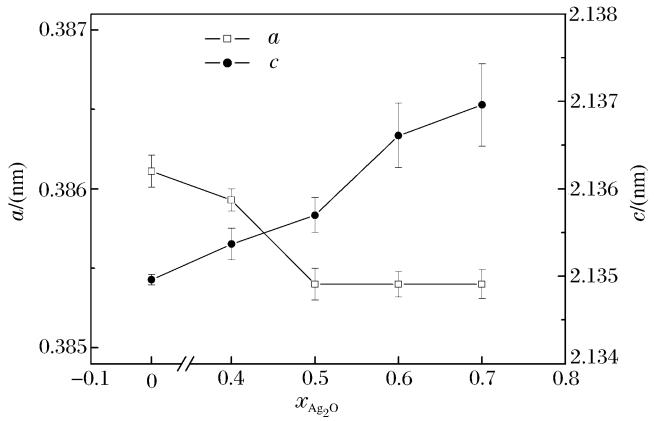



图 3　掺杂样品和 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$($x$=0)的晶格常数 $a$ 和 $c$ 随 $Ag_2O$ 含量 $x$ 的变化关系

Fig. 2　Lattice parameters $a$ and $c$ versus $Ag_2O$ content $x$ for the doped samples and $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$($x$=0)

图 3 为掺杂样品 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 和母体相 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 的晶格常数 $a$ 和 $c$ 随 $Ag_2O$ 含量 $x$ 的变化关系图。从图中可以看出,与母体相 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$($a$=0.386 1(1)nm, $c$=2.134 9(6)nm[5])比较,所得样品 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 晶格常数 $a$ 较小,而 $c$ 较大。且随着 $Ag_2O$ 含量的增加,$Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 晶格常数 $a$ 逐渐减小而 $c$ 逐渐增大,和一般的铜氧化物高温超导体进行 p-型掺杂结果一致。$a$ 变小说明我们所制备的样品实现了用 $Ag_2O$ 中氧离子部分替代 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 顶角的氯离子,把空穴掺杂在 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 的[CuO2]平面上。$c$ 变大可能是因为邻近一价氯离子被二价氧离子部分替代后,库仑排斥作用的增强使 Ca-Cl 岩盐层之间距离变大造成的。

同时我们利用 GSAS 软件用 Rietveld 方法对其中一个 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$($x$=0.5)样品进行了结构精修,表 1 为精修数据结果,图 4 给出粉末 X 射线衍射数据拟合结果示意图。结果表明,样品 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$($x$=0.5)具有四方结构,空间群为 $I4/mmm$。

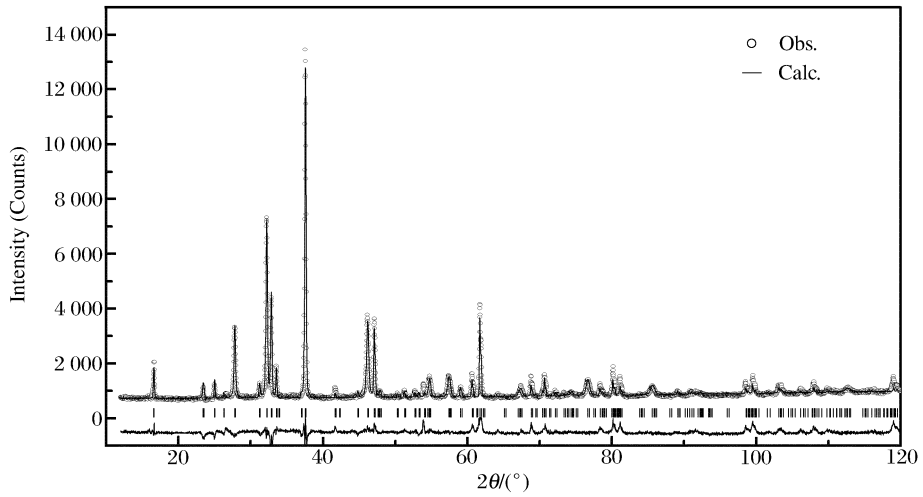



图 4　用 Rietveld 方法对 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$($x$=0.5)样品的粉末 X 射线衍射数据拟合结果示意图

(最下方表示实验观测数据和精修计算数据的差值,竖线表示拟合计算峰的位置)

Fig. 4　Rietveld refinement patterns for $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$

(The bottom lines are the difference between observed and calculated intensities. The short vertical lines mark the positions of calculated peaks)

## 3.2　掺杂样品的电阻率和磁化率随温度变化的关系

图 5 是用四引线法测量的 $x$=0.5,0.6 两个样品电阻率随温度变化的曲线。从图中可以看出,电阻率随着温度的降低而按 e 指数关系升高,呈现半导体性质,没有超导电性发生。因为在所制备的样品中 AgCl 杂相很难除去,这将导致样品不均匀,所以样品电学性质在一定程度上受 AgCl 的影响,并且按名义配比得到的样品中的 AgCl 在掺杂量 $x$=0.6 中所占比例比在 $x$=0.5 中的比例稍大,故在相同温度下 $x$=0.6 样品的电阻率比 $x$=0.5 的电阻率大。

所得样品的电阻率随温度的变化关系体现的是样品的一些电学性质，电学性质受杂相的影响通常较大。因此对这两个样品进行了磁化率随温度的变化关系测量，以了解样品更多的物理性质，结果如图6所示。从结果图中可以看出，这两个样品都没有产生完全抗磁性，没有呈现超导电性。因为铜氧化物只有当载流子浓度足够大时，样品才能呈现超导电性，所以有可能载流子浓度还不够大，从而导致样品没有呈现超导电性。对通过顶角氧掺杂得到的样品，在[CuO2]平面上产生了多少空穴载流子还没有进行精确测量。为了更好地表征样品的物理性质，我们将对其进行进一步研究。

**表 1 Rietveld 方法对 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ ($x=0.5$)样品的结构精修结果**

**Table 1 Results of structure refinements for the sample of $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ ($x=0.5$) using the Rietveld method**

| Atom | Aite | $x$ | $y$ | $z$ | Occupancy | Uiso/($10^{-3}$nm$^2$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ca(1) | 2a | 0 | 0 | 0 | 1 | 0.889 |
| Ca(2) | 4e | 0 | 0 | 0.146 6(2) | 1 | 0.469 |
| Cu | 4e | 0 | 0 | 0.428 4(2) | 1 | 0.264 |
| O(1) | 8g | 0 | 0.5 | 0.425 9(4) | 1 | 0.526 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0.293 0(4) | 0.15(2) | 0.402 |
| Cl | 4e | 0 | 0 | 0.296 2(3) | 0.85(2) | 0.877 |

Note: Space group: $I4/mmm$; unit-cell dimensions: $a=b=0.385\,4(1)$nm, $c=2.135\,7(2)$nm. $R_{wp}=9.02\%$, $R_p=7.25\%$. The refinement range of $2\theta=12°\sim120°$. Cu $K_{\alpha1}$ radiation was used. The total occupancy for Cl/O(2) was fixed as 1, the CuO2(1) was constrained to a plane.

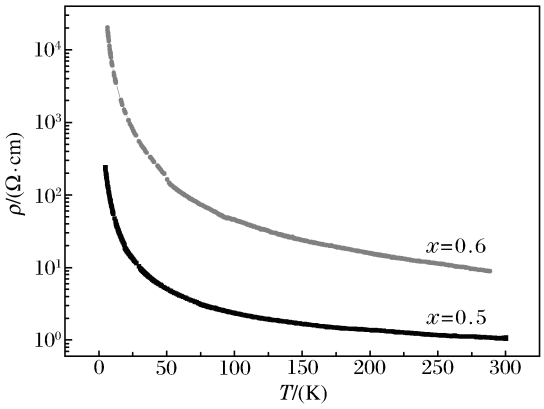



图 5 $x=0.5$, 0.6 掺杂样品的电阻率随温度变化的关系

Fig. 5 Temperature dependence of the electrical resistivity for the doped samples of $x=0.5$, 0.6

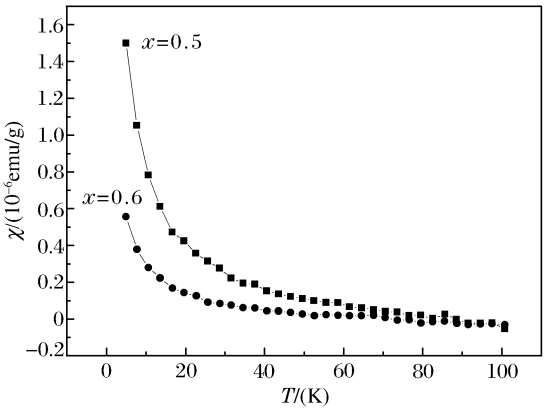



图 6 $x=0.5$, 0.6 掺杂样品场冷测量的直流磁化率随温度变化的关系(所加磁场为 2 mT)

Fig. 6 Temperature dependence of the DC magnetic susceptibility of the doped samples of $x=0.5$, 0.6 in an applied external field of 2 mT in FC mode

## 4 结 论

用 $Ag_2O$ 作氧源，利用“顶角氧掺杂”机制，在高温高压条件下制备了单相的 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品。X 射线衍射分析发现，在高温高压条件下制备的 $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品的晶格常数 $a$ 比常压下制备的 $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ 的晶格常数 $a$ 小，而 $c$ 则较大。且随着 $Ag_2O$ 含量的增加，$Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ 样品的晶格常数 $a$ 逐渐变小，$c$ 逐渐增大；对其中一个样品用 Rietveld 方法进行了结构精修，结果表明部分氧替代了顶角氯，说明了所得样品的掺杂类型为空穴掺杂。对部分样品进行了电阻和磁化率随温度的变化测试，没有观察到超导电性，可能是样品中顶角氯被氧部分替代产生的空穴载流子没有达到合适的浓度所致。

## References：


[1] Park C, Snyder R L. Structures of High-Temperature Cuprate Superconductors [J]. J Am Ceramic Society, 1995, 78(12): 3171-3194.

[2] Conradson S D, Raistrick I D. The Axial Oxygen Atom and Superconductivity in $YBa_2Cu_3O_7$ [J]. Science, 1989, 243: 1340-1343.

[3] Müller K A. On the Oxygen Isotope Effect and Apex Anharmonicity in High-$T_c$ Cuprates [J]. Z Phys B: Con Mat, 1990, 80(2): 193-201.

[4] 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, 1991, 43(4): 2968-2982.

[5] Huang J, Hoffmann R D, Sleight A W. New Layered Copper Oxides Containing Double $CuO_2$ Sheets: $Ca_3Cu_2O_4Cl_2$ and $Ca_3Cu_2O_4Br_2$ [J]. Mat Res Bull, 1990, 25: 1085-1090.

[6] Mattheiss L F. Electronic Properties of $Ca_2CuO_2Cl_2$ and $Ca_2CuO_2Br_2$ [J]. Phys Rev B, 1990, 42(1): 354-358.

[7] Vakni D, Sinha S K. Antiferromagnetism in $Sr_2CuO_2Cl_2$ [J]. Phys Rev B, 1990, 41(4): 1926-1933.

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

[9] Liu Q Q, Qin X M, Y Yu, 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.

[10] Wu X J, Jin C Q, Laffez P, et al. New "$02(n-1)n$" Homologous Series Consisting of Superconducting Copper Oxyhalide of the Sr-Ca-Cu-O-Cl System [J]. Physica C, 1996, 258: 143-152.

[11] Tatsuki T, Adachi S, Tamura T, et al. High-Pressure Synthesis and Superconductivity of Sr-Ca-Cu-O-Cl Compounds with 0212-Type and 0223-Type Structure [J]. Physica C, 1998, 306: 67-74.


# High Temperature and High Pressure Synthesis and Study of 0212-Type $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$


YANG Da-Xiao[1,2], LIU Qing-Qing[1], GAO Wei-Bo[1], YU Wen[1,2], LI Feng-Ying[1], JIN Chang-Qing[1]

(1. *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*;
2. *University of Science & Technology of Beijing, Beijing* 100083, *China*)



**Abstract**: Using the apical oxygen doping mechanism, i. e. a partial substitution of divalence O for the monovalence Cl, we synthesized $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ with $Ag_2O$ under high temperature and high pressure. From X-ray diffraction composition analysis, we confirmed that $Ca_3Cu_2O_{4+\delta}Cl_{2-y}$ crystallizes into a 0212 structure. With increasing the content of $Ag_2O$, we found that lattice parameters $a$ shrinked but $c$ increased. It suggested that it should be hole doping. We also investigated the temperature dependence of the electrical resistivity and DC magnetic susceptibility for two samples, but we didn't observe superconductivity. It maybe resulted from the too low density of hole carrier.



**Key words**: high temperature high pressure synthesis; apical oxygen doping; oxychloride cuprate