

共振 X 射线衍射研究高温超导 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ 晶体中的调制结构*

王海波¹⁾²⁾ 罗震林²⁾ 刘清青³⁾ 靳常青³⁾ 高琛²⁾ 张丽^{1)†}

1) (通化师范学院, 通化 134002)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2019 年 4 月 3 日收到; 2019 年 7 月 4 日收到修改稿)

为了进一步研究 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ 高温超导样品中调制结构与超导电性关系, 本文对其调制结构形成机制提出了一种新的解释. 采用同步辐射共振 X 射线衍射技术在 Cu K 边附近探测调制结构随入射光能量的变化, 探测到 Cu^{2+} , Cu^{3+} 变价有序, 并用于解释 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ 高温超导样品中调制结构的形成机制. 实验结果表明, 氧空位既占据顶角位置又存在于 CuO_2 面内, 氧空位的有序排布造成变价铜离子有序, 这种有序结构与其超导电性相关.

关键词: 高温超导, 调制结构, 共振 X 射线衍射, 同步辐射

PACS: 74.72.Gh, 74.78.-w, 61.80.Az, 41.60.Ap

DOI: 10.7498/aps.68.20190494

1 引言

铜氧化物高温超导材料由于其较高的超导临界温度而备受关注, 其结构简单, 通常被认为是由 CuO_2 导电层和储电层两部分构成的层状结构, 通过在储电层原子替换或掺杂的方式在 CuO_2 层引入空位或者电子载流子, 当载流子密度达到一定程度时, 超导临界温度达到最大. $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导材料是典型的具有单 CuO_2 导电层的铜氧化物高温超导材料, 属于具有氧空位 (Oh) 缺陷的 K_2NiF_4 结构, 具体结构详见图 1. 这一材料虽然结构简单, 但超导临界温度较高, 多数研究认为其较高的超导临界温度与温度依赖的调制结构相关^[1,2]. Hiroi 是 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 高温超导材料的发现者, 他成功制备出该材料并且发现了尺度为 $4\sqrt{2}a_p \times 4\sqrt{2}a_p \times c_p$ 的调制结构^[1]. 随后, Adachi 等^[2] 采用高分辨透射电子

显微成像 (HRTEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 技术报道了 $5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p \times c_p$ 调制结构. 为了明确调制结构的尺度, Shimakawa 等^[3] 利用中子衍射精修的方式进行深入研究, 结论与 Hiroi 等^[1] 的研究一致, 并且他们给出了调制结构的发生机制, 认为是 Sr 位移造成的调制结构, 但这种调制结构与超导电性关系并不明确. Zhang 等^[4] 采用 HRTEM 手段观察, 也发现了尺度为 $5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p \times c_p$ 的调制结构, 并且这种调制结构的尺度与样品退火温度的尺度相关, 因此, 他们认为 $5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p \times c_p$ 调制结构即是该材料的超导相. 近几年, 中国科学院物理研究所靳常青研究组^[5-8] 对 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导样品的调制结构与样品退火温度之间的关系进行了更详细的研究, 为了保证样品的纯度, 他们采用 Sr_2O_2 作为强氧化剂, 在高温高压下制备出 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导样品. 该样品的 T_c 值和调制结构的尺度随着样品退火温度变化, 未退火样品的 T_c

* 国家自然科学基金 (批准号: WK231000043) 和吉林省教育厅“十三五”科学技术课题 (批准号: JJKH20180860KJ) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanghaibo014@126.com

值为 75 K, 此时发现 $Fmmm$ ($5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p \times c_p$) 和 $C2/m$ ($5\sqrt{2}a_p \times c_p \times \sqrt{26}\sqrt{2}/2a_p$) 两种调制结构: 当退火温度为 150 °C 时, T_c 值增加到 89 K, 部分 $C2/m$ 调制结构变为尺度为 $c_p \times 5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p$ 的 $Cmmm$ 调制结构, $Fmmm$ 调制结构没有变化; 当退火温度为 250 °C 时, T_c 值增加到 95 K, $C2/m$ 和 $Cmmm$ 超晶格调制结构均变为尺度为 $4\sqrt{2}a_p \times 4\sqrt{2}a_p \times c_p$ 的 $Pmmm$ 超晶格调制结构, $Fmmm$ 调制结构仍然没有变化; 当样品退火温度继续增加时, 该材料不具有超导电性. 基于以上的实验事实, 靳常青研究组 [5–8] 认为变化的 $C2/m$, $Cmmm$, $Pmmm$ 调制结构是 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 的超导相. 进一步地, 他们对调制结构形成的原因也进行了详细的讨论, 认为 $Fmmm$ 调制结构是由于 CuO_2 面内 Oh 缺陷的有序造成的, 而变化的 $C2/m$, $Cmmm$, $Pmmm$ 超晶格调制结构是由占据顶角位置的 Oh 有序造成的, 以保证 CuO_2 面内的完整性, 确保超导电性发生. 本文采用同步辐射共振 X 射线衍射 (RXD) 技术对 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 超导粉末样品 ($T_c = 48$ K) 的调制结构进行表征, 并对调制结构与超导电性关系提出一种新的解释.

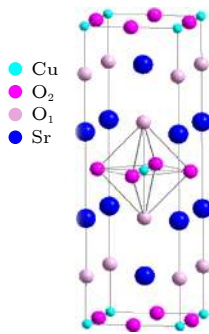


图 1 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 的晶体结构
Fig. 1. Crystal structure of $Sr_2CuO_{3+\delta}$.

2 实验方法

本实验采用的样品来源于中国科学院物理研究所靳常青研究组, 具体的制备条件请参考文献 [8]. 图 2 给出了本文所用同步辐射 RXD 实验装置的示意图. 同步辐射的 RXD 实验在上海光源 BL14B 实验站上完成, 由于高温高压合成的样品量很少, 并且容易受潮, 本实验样品均采用毛细管封装的方法完成. 本文主要目的是研究 Cu 离子变价有序调制结构, 离子变价有序信号通常在吸收边附近出现最大值, 因此本实验入射光能量选择在

Cu K 边附近的 8.52, 8.95, 8.98, 9.05, 9.5, 10.0 keV 六个能量处完成, 能量分辨率约 1.5 eV. 实验所用的探测器为 Mar165CCD 面探测器, 探测器到样品的距离约为 315 mm. CCD Fit2D 软件处理得到衍射积分强度. 另外, 实验开始前和变能量的过程中均利用 Cu 箔标样进行了能量校正.

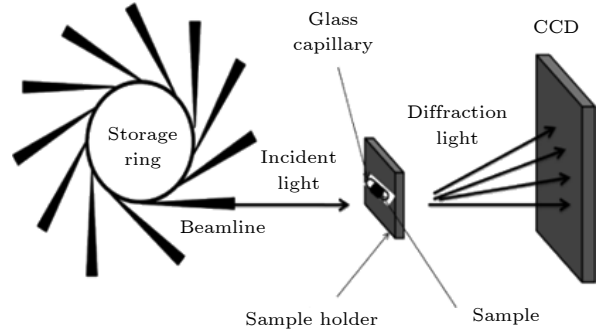


图 2 RXD 实验测量几何示意图
Fig. 2. Geometric schematic diagram of RXD experimental measurement.

3 结果与讨论

RXD 技术被认为是探测过渡金属氧化物材料中有序结构的强有力手段之一 [9–13]. 它是元素和位置均敏感的一种实验方法, 尤其在所测元素吸收边附近, 可以在原子散射因子的正常散射部分加入反常散射的贡献, 从而大大增强与所测元素相关的调制结构的衍射信号 [14–19]. 因而本文采用同步辐射 RXD 技术研究了 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 高温超导材料中调制结构的演化. 在 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 材料中, 调制结构的信号被认为来自于 Oh 有序, 然而, 在 O K 边附近, 由于衍射几何的限制, 通常很难测到调制结构的信号. 幸运的是, 在 CuO_2 面上, Cu 原子和 O 原子的最外层电子轨道是杂化耦合的, 并且耦合相互作用很大, Oh 的存在必然会影响 Cu 元素附近局域电荷分布和局域晶格结构, 理论上应该可以在 Cu 原子的吸收边附近观察到调制结构信号 [14,20]. 基于此, 我们在上海光源的 BL14B 实验站利用 RXD 技术在 Cu K 边附近研究了 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 高温超导材料的调制结构随温度的演化. 实验中, 选择 T_c 为 48 K 的 $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 超导粉末样品作为研究对象, 在不同入射光子能量下, CCD 面探测器采集到的二维衍射图见图 3, $Sr_2CuO_{3+\delta}$ 属于 $I4/mmm$ 空间群, 图中比较清晰的黑色衍射环为材料的布拉格衍射峰, 衍射环之间清晰可见许多微弱的衍射

环, 对应调制结构的衍射峰. 当入射光子能量接近和超过 Cu *K* 边时, 荧光强度不断增大, 导致采集的衍射信号相对变弱, 信噪比变差. 因而为了直观地判断各个衍射峰的来源, 我们选择入射光子能量为 8.95 keV 的较清晰的二维衍射图, 利用 Fit2D 程序将二维衍射图转变为积分衍射强度对应衍射角的衍射曲线, 如图 4 所示. 利用 XRD 指标化程序, 对衍射峰进行标定, 图中标定了布拉格衍射峰和 *Fmmm* ($5\sqrt{2}a_p \times 5\sqrt{2}a_p \times c_p$), *Pmmm* ($2\sqrt{2}a_p \times 2\sqrt{2}a_p \times c_p$) 两个调制结构衍射峰的位置. 结果显示, 利用 RXD 技术观察到的调制结构与 Liu 等^[8] 利用 HRTEM 观察到的调制结构一致.

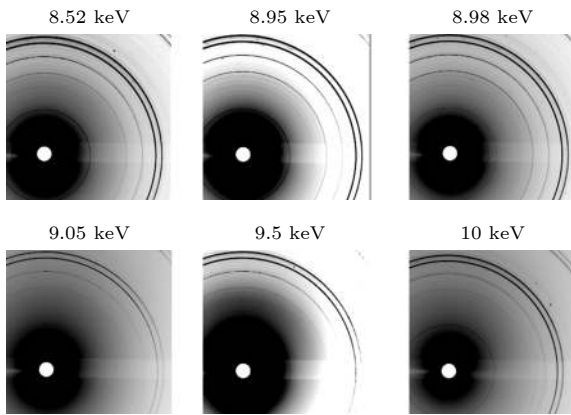


图 3 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导粉末样品 ($T_c = 48 \text{ K}$) 在不同入射光子能量下采集的二维衍射图
Fig. 3. Two-dimensional diffraction patterns of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ superconducting powder samples ($T_c = 48 \text{ K}$) at different incident photon energies.

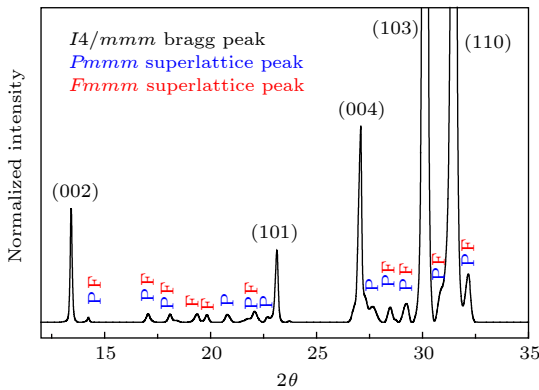


图 4 入射光子能量为 8.95 keV 时 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ($T_c = 48 \text{ K}$) 超导粉末样品的衍射曲线以及衍射峰标定
Fig. 4. Diffraction curve and calibration of diffraction peak of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ superconducting powder samples with incident photon energy of 8.95 keV.

前人的研究表明, *Fmmm* 相随着制备样品时压力和退火温度的变化是非常小的, 并且被认为

是 CuO_2 面内存在 Oh 造成的, 导致 Cu 和盐岩层的 Sr 都有位移, 因而形成 Oh 缺陷的有序^[7]. 我们认为, 在 CuO_2 面内, Cu—O 键耦合强度比较大, 因此, Oh 缺陷必然会造成 Cu 的位移, 从而使得 CuO_2 面内部分 Cu 离子附近的电子密度发生变化, 出现 Cu 离子变价, 即 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 共存, 可能会造成 Cu 离子有序排布. 为了验证以上的猜测, 首先对 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 原子散射因子的实部和虚部进行计算. 计算公式如下:

$$f(R, \lambda) = f_0(R) + f'(R, \lambda) + if''(R, \lambda), \quad (1)$$

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E' f''(E')}{(E^2 - E'^2)} dE', \quad (2)$$

$$f''(E) = \left(\frac{mcE}{2e^2h} \right) \sigma(E), \quad (3)$$

其中, m 为电子质量, e 为电子电荷, c 为光速, h 为 Plank 常数, E 为 X 射线能量, $\sigma(E)$ 为 X 射线吸收截面. 根据 (1)—(3) 式计算得到的 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 原子散射因子的实部和虚部如图 5 所示. 由图 5 可知, Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 原子散射因子的实部和虚部具有一定的能量依赖性, 并且具有位移差, 尤其在 Cu *K* 边附近差异最大. 因此, 我们基于吸收边附近反常散射因子对入射光子能量的依赖性对不同化学态的 Cu 离子的有序排布结构进行了分析. 本文选择 *Fmmm* 相对应的 (2/5, 4/5, 0) 衍射峰进行了分析, 如图 6 所示. 结果显示, (2/5, 4/5, 0) 衍射峰的强度在 Cu *K* 边附近具有能量依赖性, 并且在吸收边附近先增强后突然降低, 说明此时形成稳定的 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的变价有序排布结构, 这种有序排布结构的衍射信号较弱, 恰好验证了 Cu—O 键合比较强的事实. 由于 Cu—O 键合较强, 仅有少数 Cu^{2+} 失去电子发生变价成为 Cu^{3+} , 加之 XRD 强度的原子数依赖性, 使得 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的变价有序衍射信号变得很弱. *Fmmm* 相被认为是 CuO_2 面内存在 Oh 造成的, 因此我们认为 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的变价有序也与 CuO_2 面内存在 Oh 有序排布有关, 这也从侧面印证了该材料氧空位既在 CuO_2 面内又在顶角位置的事实. 这种离子有序结构的出现使得 *Fmmm* 相比较稳固, 变化较小, 这一事实也与 Liu 等^[8] 的研究结论一致.

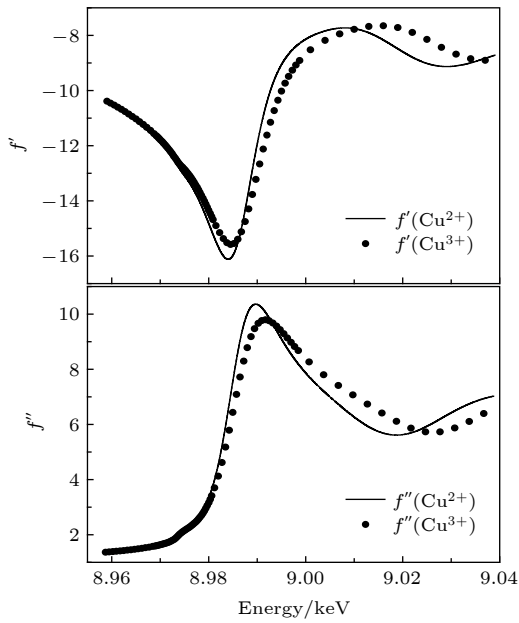


图 5 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} 的原子散射因子的实部和虚部
Fig. 5. Real and imaginary parts of atomic scattering factors of Cu^{2+} and Cu^{3+} ions.

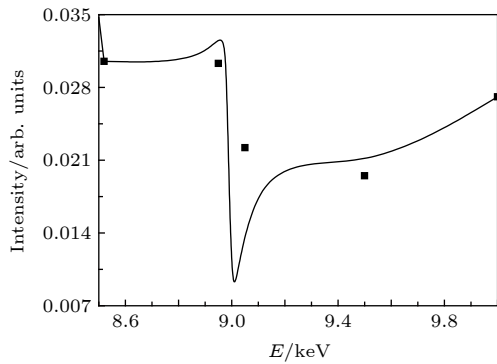


图 6 $(2/5, 4/5, 0)$ 衍射峰强度的能量依赖性
Fig. 6. Energy dependence of $(2/5, 4/5, 0)$ diffraction peak intensity.

4 结 论

本文采用同步辐射 RXD 技术对 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ 超导材料的调制结构起源进行了深入分析. 在 Cu 吸收边附近测得的 Cu 离子变价有序与 CuO_2 面内存

在 Oh 有序排布有关, 是稳定 $Fmmm$ 调制相的主要因素之一.

参考文献

- [1] Hiroi Z, Takano M, Azuma M, Takeda Y 1993 *Nature* **364** 315
- [2] Adachi S, Tatsuki T, Sugano T, Ayako Y, Tanabe K 2000 *Physica C* **334** 87
- [3] Shimakawa Y, Jorgensen J D, Mitchell J F, Hunter B A, Shaked H, Hinks D G, Hitterman R L, Hiroi Z, Takano M 1994 *Physica C* **228** 73
- [4] Zhang H, Wang Y Y, Marks L D, Dravid V P, Han P D, Payne D A 1995 *Physica C* **255** 257
- [5] Yang H, Liu Q Q, Li F Y, Jin C Q, Yu R C 2007 *Supercond. Sci. Technol.* **20** 904
- [6] Liu Q, Yang H, Qin X, Yang L X, Li F Y, Yu Y, Yu R C, Jin C Q, Uchida S 2007 *Physica C* **460–462** 56
- [7] Liu Q Q, Yang H, Qin X M, Yu Y, Yang L X, Li F Y, Yu R C, Jin C Q, Uchida S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 100506
- [8] Liu Y, Shen X, Liu Q Q, Li X, Feng S M, Yu R C, Uchida S, Jin C Q 2014 *Physica C* **497** 34
- [9] Nazarenko E, Lorenzo J E, Joly Y, Hodeau J L, Mannix D, Marin C 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 056403
- [10] Ohgushi K, Yamaura J I, Ohsumi H, Sugimoto K, Takeshita S, Tokuda A, Takagi H, Takata M, Arima T H 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 217212
- [11] Dmitrienko V E, Ovchinnikova E N 2000 *Acta Crystallogr.* **56** 340
- [12] Tanaka A, Chang C F, Buchholz M F, Trabant C, Schierle E, Schlappa J, Schmitz D, Ott H, Metcalf P, Tjeng L H, Schüffler-Langeheine C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 227203
- [13] Ovchinnikova E N, Dmitrienko V E 1999 *Acta Crystallogr.* **55** 20
- [14] Wang H B 2014 *Ph. D. Dissertation* (Heifei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [王海波 2014 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [15] Hodeau J L, Favre-Nicolin V, Bos S, Renevier H, Lorenzo E, Berar J F 2001 *Chem. Rev.* **101** 1843
- [16] Finkelstein K D, Shen Q, Shastri S 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 1612
- [17] Nakamura K, Arima T, Nakazawa A, Wakabayashi Y, Murakami Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2425
- [18] Goff R J, Wright J P, Attfield J P, Radaelli Paolo G 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 7633
- [19] Ewings R A, Boothroyd A T, Memmorrow D F, Mannix D, Walker H C, Wanklyn B M R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104415
- [20] Wang H B, Liang W, Liu Q Q, Huang H L, Yang M M, Luo Z L, Yang Y J, Hu S X, Jin C Q, Gao C 2014 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **196** 61

Resonant X-ray diffraction studies on modulation structures of high temperature superconducting sample $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ *

Wang Hai-Bo¹⁾²⁾ Luo Zhen-Lin²⁾ Liu Qing-Qing³⁾ Jin Chang-Qing³⁾
Gao Chen²⁾ Zhang Li^{1)†}

1) (*Tonghua Normal University, Tonghua 134002, China*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

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

(Received 3 April 2019; revised manuscript received 4 July 2019)

Abstract

$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ is cuprate, a high temperature superconducting (HTS) material that has a single copper oxide layer and a relatively high critical temperature. Its structure is simple and contains fewer atoms, but there are many modulation structures in it. A lot of studies have pointed out that the modulation structure is related to its superconductivity. In order to further study the relationship between modulated structure and superconductivity in $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ HTS sample, a new explanation for the formation mechanism of modulation structure is proposed in this paper.

The synchrotron radiation resonant X-ray diffraction (RXD) technique is used to detect the variation of modulation structure near the absorption edge of Cu atom. Cu^{2+} , Cu^{3+} valence order is detected and used to explain the formation mechanism of modulation structure in $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$ high temperature superconducting sample. The energy values of incident light are selected to be 8.52, 8.95, 8.98, 9.05, 9.5, and 10.0 keV near the edge of Cu *K*. The energy resolution is about 1.5 eV. The detector used in the experiment is Mar165 CCD surface detector. The distance from the detector to the sample is about 315 mm. The two-dimensional diffraction pattern recorded by the CCD plane detector is processed by Fit2D software to obtain the diffraction integral intensity. In addition, the energy calibration for each of the copper foil samples is carried out prior to the start of the experiment and in the process of varying energy value.

The experimental results show that the Bragg diffraction peaks corresponding to $T_c = 48$ K and the modulation structures of *Fmmm* and *Pmmm* are visible and calibrated. The intensity of the corresponding (2/5, 4/5, 0) diffraction peak of *Fmmm* is energy-dependent near the Cu *K* edge and first increases and then decreases abruptly near the absorption edge. This indicates that a stable ordered arrangement structure of Cu^{2+} and Cu^{3+} is formed at this time. The weak diffraction signal of this ordered arrangement structure confirms the fact that the copper-O bonding is stronger.

The experiments indicate that oxygen vacancies occupy both the apical position and the CuO_2 plane. The ordering arrangement of oxygen vacancies results in the ordering of copper ions with variable valence. The Cu^{2+} , Cu^{3+} valence order is related to the superconductivity of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.4}$.

Keywords: high temperature superconductivity, modulation structure, resonance X-ray diffraction, synchrotron radiation

PACS: 74.72.Gh, 74.78.-w, 61.80.Az, 41.60.Ap

DOI: 10.7498/aps.68.20190494

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. WK2310000043) and the Science and Technology Program of the 13rd Five-Year Plan of Education Bureau of Jilin Province, China (Grant No. JJKH 20180860KJ).

† Corresponding author. E-mail: wanghaibo014@126.com