

# 钠钴氧水合物新型超导体研究的新进展\*

李建奇<sup>1,2,†</sup> 石友国<sup>1</sup> 虞红春<sup>1,2</sup> 杨新安<sup>2</sup>

(1 中国科学院物理研究所超导国家重点实验室 北京 100080)

(2 中国科学院物理研究所电子显微镜重点实验室 北京 100080)

**摘要** 文章介绍了  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  新型层状超导体的合成、超导电性及晶体结构等研究的新进展. 结构分析表明, 这种超导体的晶格具有六方对称性, 其空间对称群为  $P6_3/mmc$ . 电子显微镜观察清楚地显示, 沿  $c$  轴方向超导材料呈现层状结构特征, 并发现在  $\text{Co}-\text{O}$  面上存在一个超结构. 由电子能量损失谱分析得知,  $\text{Co}$  离子在  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导体中的价态范围为  $+3.6$ — $+3.8$ .

**关键词** 超导体,  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ , EELS

## Structural properties and superconductivity of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ superconductors

LI Jian-Qi<sup>1,2,†</sup> SHI You-Guo<sup>1</sup> YU Hong-Chun<sup>1,2</sup> YANG Xin-An<sup>2</sup>

(1 National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(2 Laboratory of Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** The synthesis, superconductivity and structural properties of  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  superconductors have been investigated. Analysis demonstrates that the basic crystal structure of this superconducting phase has a hexagonal cell with the  $P6_3/mmc$  space group symmetry. Electron microscopy observations reveal a prominent layer feature along the  $c$ -direction and a new superstructure within the  $\text{CoO}_2$  layers. Electron energy loss spectrometry analyses show that the  $\text{Co}$  ions have valence states of around  $+3.7$  in this superconducting materials.

**Key words** superconductor,  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ , EELS

近期, 日本科学家 Takada 等发现了新型层状水合物超导体  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[1]</sup>. 该超导体具有和高温超导体类似的层状结构, 其晶体结构是由载流子库层 ( $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$ ) 和具有正六角结构的  $\text{CoO}_6$  超导层组成. 在载流子库层中,  $\text{Na}$  的含量可以发生改变, 从而引起载流子密度的变化, 进一步导致超导转变温度的改变<sup>[2]</sup>. 该超导体很容易在空气中失去晶格内的水分子从而失去超导电性. 实验证明, 水在该超导体中起着关键作用, 这在超导材料研究中尚属首例, 并且由于它在超导电性和结构上都类似于高临界温度超导体, 所以引起了科学界的广泛关

注<sup>[1-6]</sup>.

中国科学院物理研究所超导国家重点实验室和电子显微镜重点实验室合作对这种新型超导体的合成、超导电性及晶体结构进行深入研究, 取得了一系列新结果<sup>[7]</sup>. 用溴作为氧化剂成功地合成了这种新型层状超导体. 先由传统的固态反应法得到母体  $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$ <sup>[8]</sup>, 然后用  $\text{CH}_3\text{CN}$  做溶剂和过量溴相溶浸泡  $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$  2—5 天, 氧化除掉材料中部分的钠

\* 国家杰出青年基金(批准号:10225415)资助项目  
2003-06-20 收到

† 通讯联系人. E-mail: LJQ@aphy.iphys.ac.cn

离子,再依次用  $\text{CH}_3\text{CN}$  和去离子水冲洗数次,除去当中的溴和  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,并过滤,将所得样品在水蒸气氛围下保存2天,最后压片即得  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导体.在常温下由于该样品很容易失水而引起物理性质的变化,所以我们一般情况下将得到的样品都保存在液氮中.

图1是  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导体的X射线衍射图,所有衍射峰都能够被很好地用六方晶系指标化,基本晶胞参数为  $a = 2.821\text{\AA}$ ,  $c = 19.807\text{\AA}$ ,其空间对称群为  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ .X射线图清楚地显示出该超导相的晶胞具有比母体  $\text{Na}_{0.65}\text{CoO}_2$  ( $c = 10.804$ )更长的  $c$  轴,进一步的分析证实,  $\text{H}_2\text{O}$  加入到  $\text{CoO}_2$  面之间,不但可以改变系统的超导电性,而且引起了晶体结构特性的明显变化.

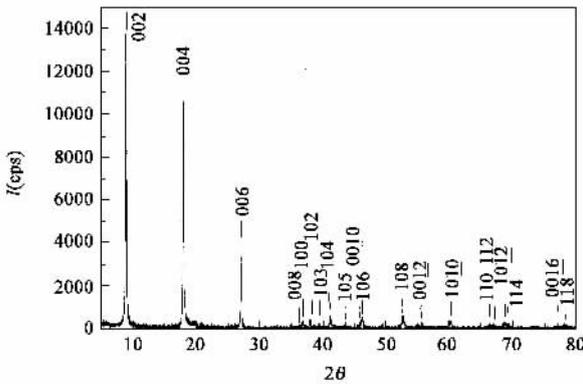


图1  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导样品的X射线衍射图

图2是  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导体在200eV外磁场下的直流磁化率曲线,较强的抗磁性信号是该系统具有体超导电性直接证据.实验曲线显示其超导转变温度约为3.5K.微观成分和结构分析表明,超导样品内不同区域Na含量的变化和 Related 结构的不均匀性是导致超导转变临界温度范围较宽的主要原因.实验发现,在常温下,这种样品中的水含量会不断发生变化,导致超导电性的变化,例如,在室温放置两天以上的超导材料,大部分已经衰变为非超导体.

图3(a)是该超导体晶体结构示意图,该图直观地显示了各原子在晶胞中的具体位置.扫描电子显微镜(SEM)观察清楚地显示出沿  $c$  轴方向上的层状结构特征[见3(b)].透射电镜(TEM)观察进一步确认了该超导体具有六方对称性,其空间群为  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ .图3(c)是沿  $[001]$  晶带轴方向的会聚束衍射图,其6次对称轴沿着  $c$  方向,并在  $\{100\}$  和  $\{210\}$  晶面上有对称面.图3(d)是该超导体沿  $[001]$  晶带

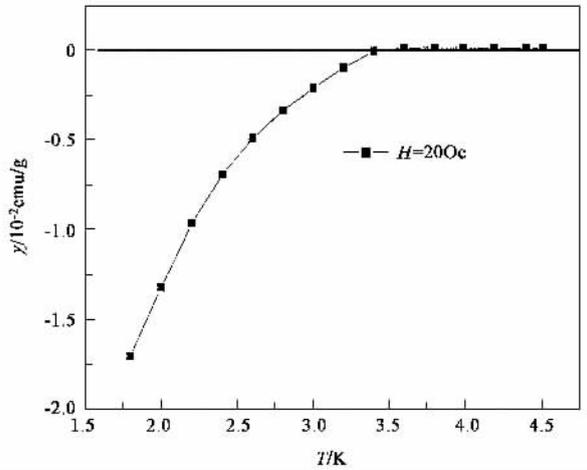


图2 样品在200eV外场下的直流磁化率曲线

轴方向的高分辨像,清楚地显示了原子结构的基本六方对称性.同时我们发现在  $\text{Co}-\text{O}$  面上存在一个新型超结构,其波矢量为  $q = 1/2 \rho \rho$ .

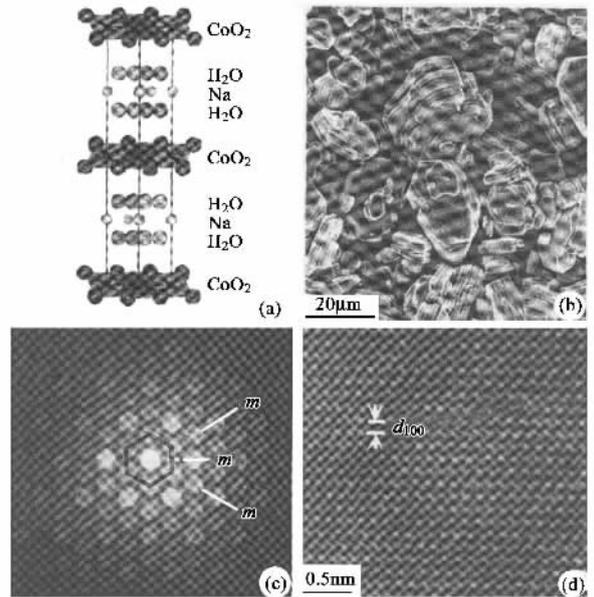


图3 样品的晶体结构示意图和电子显微镜

能量损失谱(EELS)是纳米级空间范围内材料表征的一种强有力的技术手段,已广泛应用于化学成分微观分析中<sup>[9]</sup>.图4(a)是在100nm的直径范围内超导体的EELS谱,该图谱显示了Co, O以及Na元素的本征吸收峰谱,在低能量区域可以清楚地看到等离子损失峰.图4(b)是在20nm区域内获得的Co的  $L_2$  和  $L_3$  典型峰谱.对于有非占据的3d态的过渡性金属而言,  $L$  损失峰来自于电子从  $2p$  态到  $3d$  态的跃迁,  $L_3$  和  $L_2$  线分别对应于  $2p(3/2)$  到  $3d(5/2)$  和  $2p(1/2)$  到  $3d(3/2)$  跃迁,他们的强度比

值与 3d 态的非占据态以及金属离子的价态密切相关. 从 EELS 实验分析得知, 这种新型超导体的  $L_3/L_2$  值约为 2.2. 通过系统研究得到 Co 离子在该超导样品内价态范围为 +3.6 到 +3.8, 该结论与其他相关实验结果<sup>[4-6]</sup>相吻合.

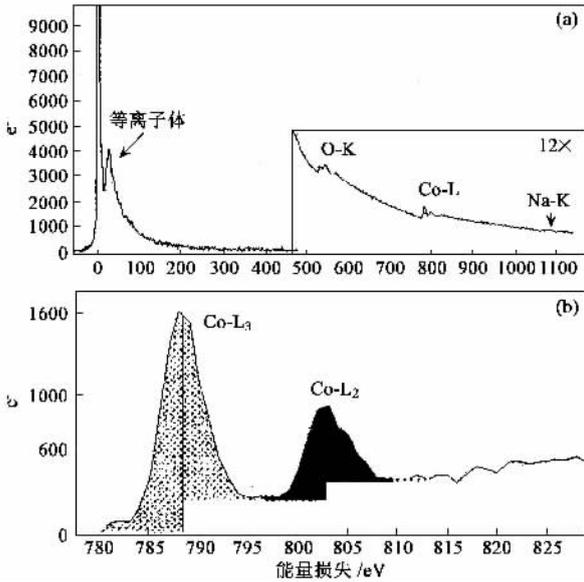


图4 样品的 EELS 分析图

通过以上对  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  层状超导体的深入研究和微观结构分析, 我们进一步了解了这种新型超导体的结构及其超导电性. 目前, 我们对这一超导系统的其他性质正在展开深入的研究, 例如电子结构特征、超结构的起源及其晶体结构的稳定性等. 随着对  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  超导体研究的深入, 我们将进一步加深对这种强关联系统中超导机理的理解.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E *et al.* Nature, 2003, 422 : 53
- [ 2 ] Foo M L, Schaak R E, Miller V L *et al.* Sol. St. Comm., in press
- [ 3 ] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys., 1986, B64 : 189
- [ 4 ] Sakurai H, Takada K, Yoshii S *et al.* cond-mat/0304503
- [ 5 ] Baskaran G. cond-mat/0303649
- [ 6 ] Kumar B, Shastry B S. cond-mat/0304210
- [ 7 ] Shi Y G, Li J Q, Yu H C *et al.* Superconductor Science and Technology, in press
- [ 8 ] Fouassier C, Matejka Gn, Reau J-M *et al.* Sol St. Chem., 1973 6 532
- [ 9 ] Wang Z L, Yin S, Jiang Y D. Micron, 31 : 571

· 物理新闻与动态 ·

## 月球的形成

天文学家认为, 月球是由一个像火星般大小的物体撞入地球, 将物质溅射到围绕地球的轨道上形成的. 这一撞击还把地球上的一天延长到现今的 24 小时. 月球中的物质一部分来自地球, 其余部分来自撞击体. 科学家们对撞击体的物质在月球中所占的比例做了估计, 结果分歧很大. 进行地球化学研究得到的估计值从小于 1% 到大于 50%, 而大多数地球物理模型则预言这一比例在 50% 到 90% 的范围. 在德国的天文学家通过将月球与地球岩石样品的成分进行比较, 计算出月球上来自碰撞物体的物质不超过月球的三分之一. 此外, 他们还估计, 月球至少是在 45 亿年前形成的(有关论文发表在 Science 2003 301 84 上).

Munster 大学的 Carsten Munker 及其合作者们比较了月球、地球、火星和陨石岩石样品中的铌与钽的比值  $\text{Nb}/\text{Ta}$ , 发现月球岩石的这一比值为 17, 地球岩石为 14, 其他样品接近 20. 这一比值对于整个太阳系中的物体(包括与地球相撞的撞击体)应该是一致的, 因此, 地球与其他天体样品中  $\text{Nb}/\text{Ta}$  值的这种差异又称为地球的 Nb-Ta 佯谬.

据研究人员讲,  $\text{Nb}/\text{Ta}$  比值在上述几种样品中的差别意味着导致月球形成的碰撞发生在地球的地幔与铁核正在形成的时期. 在高压下, 铌元素变成亲铁的, 当地核形成时, 地球中大量的铌结合到地球的铁核中, 致使地幔成为贫铌的.

如果剧烈的碰撞发生在地核与地幔形成的过程中, 月球中来自地球的物质将含有很少的铌. Munker 和他的同事们的计算表明, 如果月球的 65% 是由碰撞体的物质构成的, 那么月球的  $\text{Nb}/\text{Ta}$  比值将与所观察到的比值一致.

放射性同位素测定结果表明, 地球的核心与地幔是在 45 亿年前完全形成的. Munker 的研究组认为, 月球至少已形成了 45 亿年.

(树华 根据 Science 2003 301 84 和 PhysicsWeb 2003 年 7 月 3 日新闻编译)