

封面文章

空穴型和电子型掺杂 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 单晶制备及超导研究*戴玉玲¹⁾²⁾ 赵建发^{2)†} 谢会东^{1)‡} 靳常青^{2)3)††}

1) (西安建筑科技大学化学与化工学院, 西安 710055)

2) (中国科学院物理研究所, 极端条件物理重点实验室, 北京 100190)

3) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 101408)

(2026 年 2 月 2 日收到; 2026 年 3 月 11 日收到修改稿)

铜基高温超导体的微观机理至今仍是凝聚态物理领域的未解之谜. 深入理解其超导配对机制, 尤其是厘清掺杂莫特绝缘体中丰富的竞争序与超导态的相互作用, 是破解这一难题的核心. 具有掺杂浓度连续可调, 掺杂类型可以改变, 同时适用于表面敏感精密测量的高品质单晶材料是开展超导机理研究的理想平台. 本研究聚焦 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (CCOC) 超导体, 利用高温高压合成技术, 不仅成功制备了一系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶, 覆盖了铜基高温超导相图中从莫特绝缘体、欠掺杂到超导态的广泛区域, 还首次制备了高品质电子型掺杂 CCOC 单晶. 基于该系列单晶材料, 建立了 CCOC 单晶样品生长过程中名义掺杂浓度与实际载流子浓度的对应关系, 并绘制了 CCOC 体系的超导相图. 本研究为在单一材料体系中, 系统性探索掺杂浓度与类型演变如何影响电子结构、竞争序及超导电性提供了重要载体, 也为最终揭示铜基高温超导的微观机理提供新机遇.

关键词: 铜基高温超导体, $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, 高压合成, 电子型掺杂**DOI:** 10.7498/aps.75.20260193**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260193

1 引言

自 1986 年在铜氧化物中发现高温超导电性以来, 关于铜基高温超导材料的机理研究和应用研究引发了极大的热情^[1-4]. 在机理研究方面, 铜基高温超导体的超导机理问题仍然是凝聚态物理研究中的热点和未解之谜, 深入理解铜基高温超导材料配对机理问题, 将为后续设计和制备新型高温超导材料提供重要的指导. 在应用研究方面, 铜基高温超

导材料是目前唯一在常压条件下实现液氮温区超导的物质, 具有巨大的应用价值. 近年来关于铜基高温超导材料实用化研究蓬勃发展, 有望突破超导材料在液氮温区高场应用瓶颈, 推动超导材料在液氮温区的规模化应用^[5].

目前普遍认为, 铜基高温超导体属于掺杂莫特绝缘体. 图 1(a) 展示了铜基高温超导体普适相图^[6]. 通过化学掺杂引入空穴型或电子型载流子后, 铜基高温超导体母体的反铁磁序逐渐被压制, 体系由莫特绝缘体经历欠掺杂的金属态, 最终进入超导

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204515)、国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403800, 2023YFA1406000)、北京市自然科学基金 (批准号: 1262041)、中国科协青年人才托举工程 (批准号: 2022QNRC001) 和中国科学院超导项目 (批准号: SCZX-0101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaojf@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: xiehuidong@tsinghua.org.cn

†† 通信作者. E-mail: jin@iphy.ac.cn

态^[7]. 以空穴型掺杂体系为例, 随着掺杂浓度与温度的变化, 铜基高温超导体从莫特绝缘体向超导体演化的过程中展现出极为丰富的物理行为, 包括电荷密度波、自旋序、电荷序、赝能隙以及奇异金属态等, 这些有序态与高温超导现象紧密交织. 因此在铜基高温超导机理研究中, 厘清它们的起源及其与赝能隙、超导态的相互作用, 对于理解掺杂莫特绝缘体中高温超导电性的形成机制具有重要意义.

另一方面, 在铜基高温超导的母体中, CuO_2 面中的铜离子为 Cu^{2+} ($3d^9$ 电子态), 最高占据轨道为 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$. 然而, 由于铜基高温超导的母体是强关联电子体系, 同一个格点上双占据的 d 电子之间强烈的库仑排斥作用使得半满的 $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$ 劈裂成上 Hubbard 带 (UHB) 和下 Hubbard 带 (LHB). 图 1(b) 是铜基高温超导母体的能带结构示意图, $\text{O } 2p$ 能带位于 UHB 和 LHB 之间, Fermi 能级高于 $\text{O } 2p$ 能带的顶部, 因此 LHB 和 $\text{O } 2p$ 能带是满

带, UHB 是空带. 其中, UHB 与 $\text{O } 2p$ 之间的能量差称为电荷转移能隙 Δ , UHB 与 LHB 之间的能量差称为 Hubbard 能 U , 由于 $\Delta < U$, 因此铜基高温超导体被称之为电荷转移型莫特绝缘体^[8]. 以上图像构成了铜基高温超导体的基本能带结构, 当对铜基高温超导体进行电子掺杂时, 电子将逐渐占据 UHB, 如图 1(d) 所示; 当对铜基高温超导体进行空穴掺杂时, 掺杂的空穴将位于 $\text{O } 2p$ 带而非 LHB 带, 并且形成所谓的 Zhang-Rice 单态^[9], 如图 1(c) 所示. 因此对铜基高温超导体进行电子型或空穴型掺杂时对能带的影响具有本质的不同. 值得一提的是, 迄今发现的绝大多数铜基高温超导材料均为空穴型掺杂超导体, 仅有少数以 T' 相 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和无限层结构 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ 为代表的材料是电子型掺杂超导体^[10,11]. 因此, 如何深入了解不同类型的掺杂载流子对铜基高温超导的具体影响也是超导机理研究中的一个重要课题.

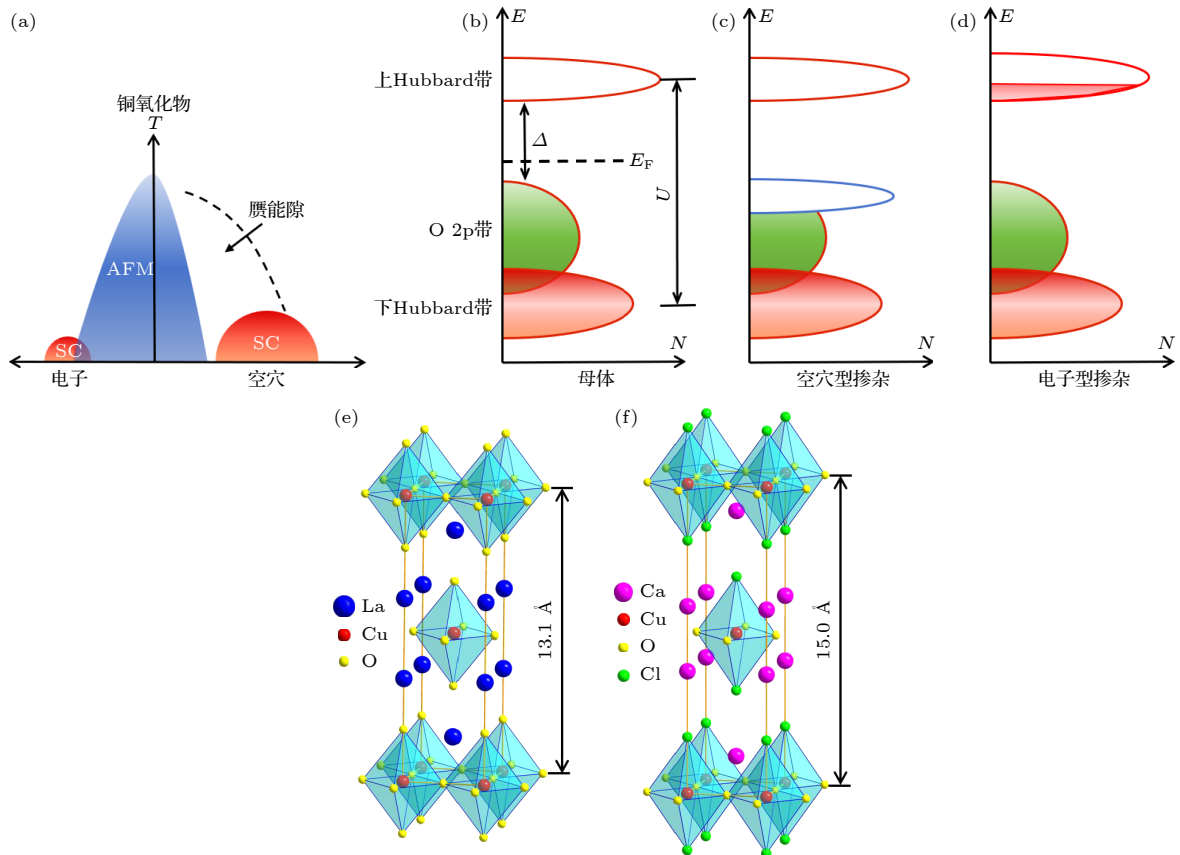


图 1 (a) 铜基高温超导普适相图; (b)–(d) 铜基高温超导母体、空穴型掺杂和电子型掺杂能带结构示意图; (e) La_2CuO_4 和 (f) $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 晶体结构示意图

Fig. 1. (a) Universal phase diagram of high-temperature cuprate superconductor; (b)–(d) schematic diagrams of the band structures of the parent, hole-doped, and electron-doped of high-temperature cuprate superconductor; crystal structure of (e) La_2CuO_4 and (f) $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$.

基于以上两个方面,同时具有掺杂浓度连续可调,掺杂类型可以改变的高品质单晶样品是开展铜基超导机理研究的理想平台.除此之外,针对角分辨光电子能谱 (ARPES) 和扫描隧道显微镜 (STM) 等表面敏感测量技术,单晶是否易于解理出平整的原子级表面也是影响这类实验研究的关键因素.尽管铜基高温超导体包含多个体系,然而长久以来由于缺乏同时满足上述条件的单晶平台,限制了对铜基高温超导机理的深入研究.例如, Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 体系是铜基高温超导中被广泛研究的体系之一^[12],自然生长条件下得到的 BSCCO 单晶中的空穴载流子浓度处于最佳掺杂浓度附近,虽然 BSCCO 体系可以通过在真空中退火处理降低氧含量改变空穴载流子浓度,但是仍无法降低到完全的莫特绝缘体母体相.这意味着无论如何调节, BSCCO 体系都具有一定的载流子浓度,因此在该体系中无法实现从莫特绝缘体到超导态的连续和精确调控. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 是发现最早和研究最广的铜基高温超导体之一^[1],其母体 La_2CuO_4 ($\text{La}214$) 晶体结构如图 1(e) 所示.该体系虽然可通过 Ba^{2+} 或 Sr^{2+} 取代 La^{3+} 连续调节空穴掺杂浓度,实现从莫特绝缘体到超导体的逐渐过渡^[13],然而该材料由于自身晶体结构原因,导致层间耦合较强,难以解理出平整的原子级表面,因此不适用于 ARPES 和 STM 等表面敏感测量技术.上述两类以 BSCCO 和 $\text{La}214$ 为代表的铜基高温超导体,因掺杂浓度无法连续调控或单晶样品难以解理等因素,限制了其作为铜基超导机理研究平台的应用.

含有卤素的 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (CCOC) 材料,其晶体结构与 $\text{La}214$ 类似^[14,15],图 1(f) 为 CCOC 的晶体结构.与 $\text{La}214$ 相比, CCOC 材料中顶角氧被氯取代后形成沿 c 轴拉长的 CuO_4Cl_2 八面体,这一结构特点不仅消除了顶角氧对铜氧面超导的影响,还显著增大了晶胞 c 轴长度并减弱了层间耦合,从而使得单晶更易于解理.因此从晶体结构的角度来看, CCOC 体系是研究铜基超导机理的理想平台^[16-19].此外,常压条件下生长的 CCOC 单晶本身就是零掺杂的莫特绝缘体,早期对 CCOC 体系有一些 ARPES 和 STM 研究^[20,21],但随着 ARPES 和 STM 技术的发展,在对该体系电子结构的研究中取得了一些新的进展^[22].例如,基于作者团队生长的 CCOC 母体单晶, Hu 等^[23]通过 APRES 测量了 CCOC 母体材料的能带,首次揭示出 CCOC

中存在多重潜在费米面的结构. Ruan 等^[24]测量了 CCOC 母体单晶的电荷转移能隙 Δ_{CT} ,观测到 CCOC 母体的 Δ_{CT} 为 2.0 eV.在空穴型掺杂 CCOC 单晶制备和物性研究方面, Kohsaka 等^[25]早期利用高压制备技术,成功生长出若干不同浓度的 Na 掺杂 CCOC 超导单晶. Hanaguri 等^[26]通过 STM 测量了 Na 掺杂 CCOC 超导单晶,观测到了周期为 $4a_0$ 的棋盘格状的电荷序,从而证实电荷序可以与超导相共存,为理解超导机理提供了重要的思路.以上进展表明, CCOC 体系不仅可以实现零掺杂的莫特绝缘体,还可以通过高压制备技术,实现不同浓度的空穴型掺杂.另一方面, CCOC 体系具有相对简单的晶体结构,晶胞中只含有一个 Cu 的位点和单层铜氧面超导层.这种简单的晶体结构可以排除多层铜氧面超导层之间相互耦合对超导机理的复杂影响,使得 CCOC 体系成为非常规高温超导机理研究的理想平台.

本工作利用高温高压合成技术,不仅成功制备了一系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶,覆盖了铜基高温超导相图中从莫特绝缘体、欠掺杂到超导态的广泛区域,还首次制备了电子型掺杂 CCOC 单晶,获得了高品质单晶样品.上述系列不同掺杂浓度及不同掺杂类型的 CCOC 单晶样品为深入探索铜基高温超导机理提供了理想的单晶平台.本工作还建立了高温高压条件下 CCOC 单晶生长过程中的名义掺杂浓度与真实掺杂浓度的对应关系,研究了 CCOC 体系空穴掺杂浓度与超导转变之间的相图,讨论了该体系与 $\text{La}214$ 体系之间的区别与联系.

2 实验方法

2.1 样品制备

采用两步法制备空穴型或电子型掺杂 CCOC 单晶:首先在常压条件下将 CaO (99.9%) 和 CuCl_2 (99.9%) 按 2:1 的摩尔比均匀混合,利用固相反应法在 850 °C 条件下烧结 24 h,制备出 CCOC 母体多晶;然后将 CCOC 母体多晶与掺杂剂和氧化剂按一定比例均匀混合,运用高温高压合成技术采用自熔法生长 CCOC 掺杂单晶.针对空穴型掺杂 CCOC,选用 Na^+ 取代 Ca^{2+} 引入空穴,将 CCOC 母体多晶与 NaClO_4 和 NaCl 按照 1:0.1: x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.9$) 名义摩尔比进行均匀

混合, 其中 NaClO_4 既作为氧化剂提供氧化氛围, 又可作为 Na 源提供掺杂. 针对电子型掺杂 CCOC, 主要选用 Nd^{3+} 取代 Ca^{2+} 引入电子, 将 CCOC 母体多晶与 NdCl_3 按照 1: x 名义摩尔比进行均匀混合. 上述均匀混合后的粉末装入铂胶囊密封, 然后在高温高压合成装置上开展掺杂 CCOC 单晶生长. 高温高压单晶生长具体流程如下: 首先将压强升至 5 GPa (1 GPa $\sim$ 1 万个大气压), 然后将温度升至 1300 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h 使得 CCOC 充分熔化, 随后以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢降至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 促使晶核析出并逐渐生长, 最后将温度和压力降至室温和常压, 从而获得 CCOC 掺杂单晶. 此外, 为了探索和调控电子型掺杂 CCOC 单晶的掺杂浓度, 本文还尝试利用 La^{3+} 掺杂生长 CCOC 单晶.

2.2 测试方法

综合运用多种方法表征 CCOC 掺杂单晶的结构、形貌、组分和超导性能. 采用 X 射线衍射测试单晶结构, 室温下采用 Cu 靶测试, 测试范围为 10° — 80° , 扫描速度为 5 ($^{\circ}$)/min. 采用扫描电子显微镜联合能量色散 X 射线光谱仪 (SEM-EDX) 测试单晶微区形貌和组分. 为了确保组分测试的准确性, 减少单次测量带来的误差, 在每个单晶样品上测试若干不同区域的微区组分, 然后求平均值作为该单晶样品的实际化学组分. 采用 Quantum Design 超导量子干涉仪 (SQUID) 测试 CCOC 掺杂单晶的磁化率随温度变化曲线 (M - T), 表征单晶的超导性能. 测温范围为 5—30 K, 外加磁场为 30 Oe, 分别采用零场冷却 (zero field cooling, ZFC) 模式和加场冷却 (field cooling, FC) 模式进行测量.

3 结果与讨论

3.1 空穴型掺杂 CCOC 单晶

空穴型掺杂 CCOC 是通过采用正一价的 Na^{+} 替代正二价 Ca^{2+} 来实现的, 由于 Na^{+} 和 Ca^{2+} 化合价态和离子半径存在差异, 常规条件下难以有效地进行化学掺杂, 无法获得系列不同掺杂浓度的单晶. 高压高温极端条件制备技术可显著拓宽固溶度, 能够实现常压下不能完成的元素掺杂或替代, 是材料制备领域不可或缺的重要手段. 文献 [19,25] 中关于 CCOC 掺杂单晶的制备, 大多采用固定 Na 的掺杂量, 通过改变单晶生长过程中的压强条

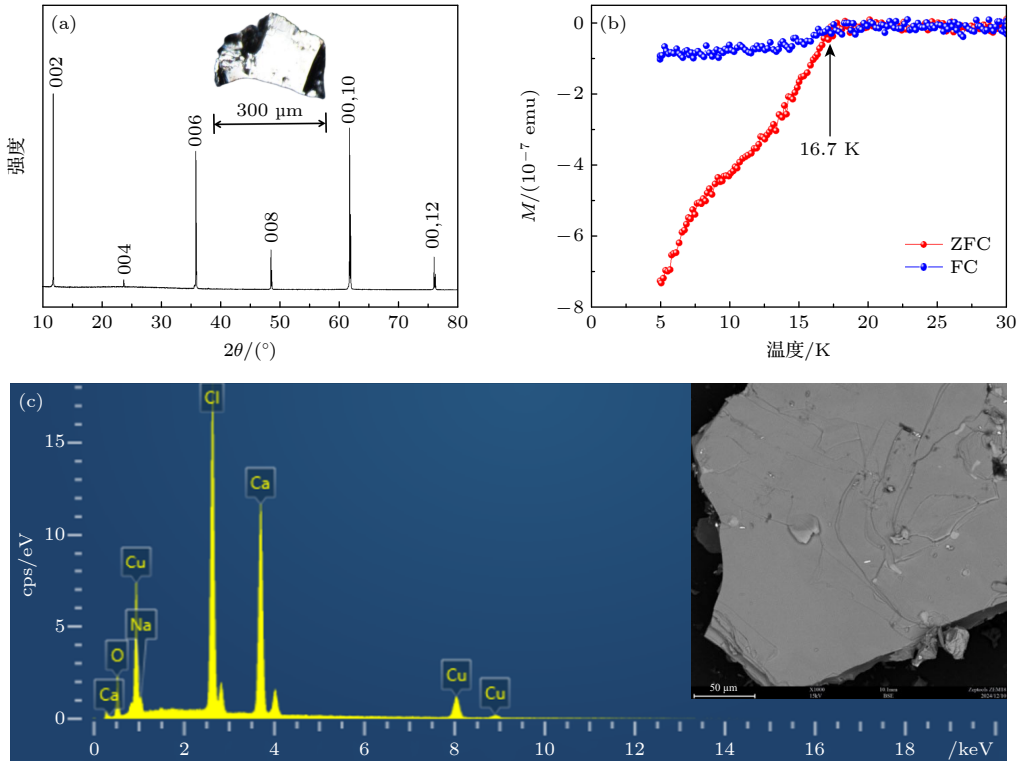
件, 调控 Na 的实际掺杂量. 这种方法对空穴掺杂浓度的调控仍然十分有限. 本文采取另一类实验方案, 即在单晶生长过程中固定压强条件, 将 CCOC 母体多晶与 NaClO_4 和 NaCl 按照 1:0.1: x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.9$) 名义摩尔比混料, 通过改变初始原料中的 Na 含量, 制备了一系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶. 下文将以名义上 Na 掺杂 70% (即 $\text{CCOC}:\text{NaClO}_4:\text{NaCl} = 1:0.1:0.6$) 的 CCOC 单晶为例, 详细介绍实验结果.

CCOC 单晶是准二维层状结构, 易于沿晶胞 ab 面解理, 挑选片状单晶测试沿 c 方向的 XRD 峰. 图 2(a) 是名义 Na 掺杂 70% 的 CCOC 单晶沿 c 方向的 XRD 峰, 其中插图是光学显微镜下的单晶形貌图, 可以看到单晶呈现片状. XRD 测试仅观测到 (002), (004), (006), (008), (00, 10) 和 (00, 12) 等系列 c 方向的衍射峰, 没有观测到其他方向的衍射峰, 表明单晶质量良好且没有孪晶和交生现象. 图 2(b) 是名义 Na 掺杂 70% 的 CCOC 单晶在外加 30 Oe 磁场下的磁化率随温度变化的测试结果, 在此定义磁化率小于零时对应的温度为起始超导转变温度 T_c^{onset} . 从图 2(b) 可以看出, 该单晶样品随温度降低, 在 $T_c^{\text{onset}} = 16.7$ K 时开始出现抗磁性, 表明此时单晶进入超导态. 为确认该单晶样品中的空穴掺杂浓度, 后续对该单晶进行组分测试. 图 2(c) 是该单晶在扫描电子显微镜下的微观形貌和相应的 EDX 测试结果, 其中 EDX 图谱中包含了清晰的 Na 元素信号, 表明该单晶成功实现了 Na^{+} 掺杂. 为准确和定量分析 Na 元素的掺杂量, 减少单次测量带来的误差, 实验选取多个表面平整微区进行测试, 表 1 列出了该单晶 5 个不同微区的 SEM-EDX 测试结果, 每个微区给出了各元素的原子百分比. 将测试结果平均并以 Cu 原子归一化后, 得到各

表 1 名义上 Na 掺杂 70% CCOC 单晶 SEM-EDX 测试结果

Table 1. SEM-EDX results of Na-doped 70% CCOC single crystals.

元素	原子百分比/%					平均值/%
	区域1	区域2	区域3	区域4	区域5	
Ca	25.67	25.74	25.58	26.28	25.54	25.762
Na	1.56	1.47	1.6	1.47	1.51	1.522
Cu	14.49	14.11	14.62	14.55	14.32	14.418
O	31.97	32.54	31.82	30.81	31.99	31.826
Cl	26.3	26.14	26.38	26.91	26.63	26.472

图2 名义上Na掺杂70% CCOC单晶 (a) XRD; (b) $M-T$; (c) SEM-EDXFig. 2. Nominal Na-doped 70% CCOC single crystal: (a) XRD; (b) $M-T$; (c) SEM-EDX results.

元素含量为 $\text{Ca}:\text{Na}:\text{Cu}:\text{O}:\text{Cl} = 1.79:0.11:1:2.21:1.84$, 由此获得名义上Na掺杂70%的CCOC单晶中的实际掺杂浓度约为11%. 另外从表1可以看到, 同一块单晶不同微区测试得到的Na含量也略微不同, 这可能是单晶在高压生长过程中存在压强梯度导致出现不均匀掺杂.

根据上述测试方法和步骤, 本文还对其他名义上不同Na掺杂浓度的CCOC单晶分别进行测试, 因篇幅限制, 其他名义上不同Na掺杂浓度的CCOC单晶实验结果不再一一赘述. 图3(a)总结了系列不同Na掺杂CCOC单晶名义掺杂浓度和实际掺杂浓度的对应关系. 从图3(a)可以看到, CCOC单晶中实际的Na掺杂浓度总是小于名义上的Na掺杂浓度, 表明即使利用高温高压极端条件合成方法, CCOC材料中的Na元素掺杂量仍然受限. 在低掺杂浓度下, 实际Na掺杂浓度与名义Na掺杂浓度近似呈现线性关系, 随着名义Na掺杂浓度继续增大, 实际Na掺杂浓度逐渐趋于饱和. 本文中利用5 GPa高压条件生长的系列Na掺杂CCOC所能达到的最大掺杂量为12%, 后续若希望进一步提升CCOC单晶中的空穴浓度, 利用二级推进高压合成装置, 在更高压强条件下开展

Na掺杂CCOC单晶生长将是下一步的研究方向.

图3(b)所示为系列Na掺杂CCOC单晶实际掺杂浓度和超导转变温度 T_c 之间的对应关系. 从图3(b)可以看到, 在低的Na掺杂浓度下 ($p < 0.07$), 单晶没有超导信号, 当Na掺杂浓度继续增大至0.08, 单晶中开始出现 $T_c^{\text{onset}} = 12$ K的超导转变. 随着单晶中实际Na掺杂浓度的继续增大, T_c^{onset} 逐渐提升至19 K, 此时对应Na的实际掺杂量为12%. 图3(b)还给出了前期文献报道的Na掺杂CCOC多晶样品中Na掺杂浓度与 T_c 的关系作为对比[27]. 可以看到, 本文单晶中的掺杂浓度与超导转变温度的对应关系与前期文献报道的多晶结果基本一致[27]. 唯一不同的是本文目前制备的CCOC单晶中的最大Na掺杂量小于文献报道的CCOC多晶中的Na掺杂量, 且本文制备的系列Na掺杂CCOC单晶的超导转变温度随Na掺杂浓度的增加仍有上升的趋势, 表明目前所生长的系列Na掺杂CCOC单晶处于相图中的欠掺杂区域. 根据铜基高温超导普适相图, 最佳掺杂浓度大约出现在16%, 从这个角度来看, 本文生长的系列Na掺杂CCOC单晶的最大掺杂量达到12%, 已经比较接近最佳掺杂浓度[7]. 总之, 本文采取新的

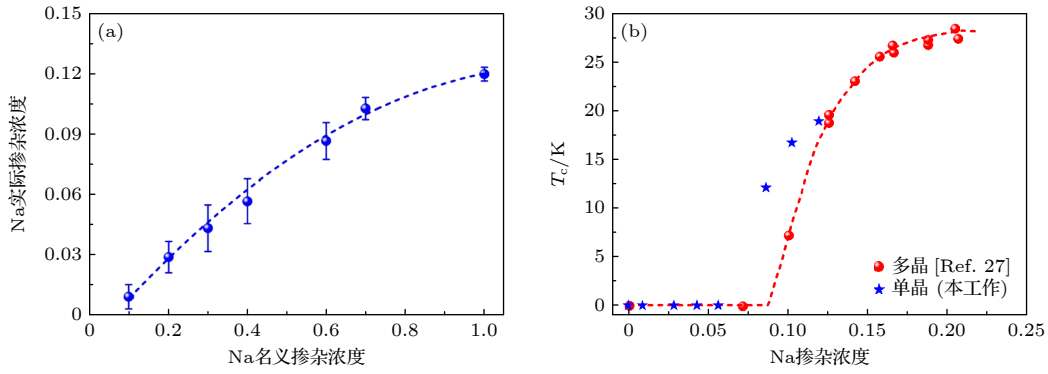


图 3 (a) Na 掺杂 CCOC 单晶中名义掺杂浓度和实际掺杂浓度之间的关系; (b) Na 掺杂 CCOC 单晶中实际掺杂浓度和超导转变温度之间的关系. 图中红色曲线取自文献 [27] 中 CCOC 多晶数据, 其最高掺杂浓度约 0.20, 对应 $T_c \sim 26$ K

Fig. 3. (a) Relationship between the nominal doping concentration and the actual doping concentration in Na-doped CCOC single crystals; (b) the relationship between the actual doping concentration and T_c in Na-doped CCOC single crystals. The red curve is taken from Ref. [27] for polycrystalline CCOC data, where the maximum doping concentration is approximately 0.20, corresponding to a $T_c \sim 26$ K.

方案, 通过改变初始原料中的 Na 掺杂浓度, 生长了一系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶, 单晶呈现良好的层状结构. 该系列 CCOC 单晶中的空穴掺杂浓度在 0—12% 之间, 覆盖了“莫特绝缘体-欠掺杂-近最佳掺杂”的广泛区域, 为铜基高温超导机理研究提供了理想的平台. 基于上述系列高品质单晶, 合作团队系统研究了铜基高温超导中电子态从莫特绝缘体到超导的逐渐演化过程, 并首次在实验上观测到铜基高温超导中长久以来预言的 Zhang-Rice 单态现象 [28], 为深入理解铜基高温超导机理提供了新的视角 [29,30].

3.2 电子型掺杂 CCOC 单晶

本文中电子型掺杂 CCOC 单晶是通过采用正三价 La^{3+} 或 Nd^{3+} 替代正二价 Ca^{2+} 来实现的. 电子型掺杂 CCOC 单晶生长方法与前文所述空穴型掺杂 CCOC 单晶生长方法基本一致. 以 Nd^{3+} 掺杂为

例, 将 CCOC 母体多晶与 NdCl_3 按照 1: x ($x = 0.06, 0.2, 0.6$) 名义摩尔比混料, 通过改变初始原料中的 Nd 含量, 尝试生长不同浓度的电子型掺杂 CCOC 单晶. 实验发现, 与空穴型掺杂相比, 电子型掺杂 CCOC 在名义配比大于 20% 的高掺杂浓度下难以生长出高品质单晶, 无法开展结构、组分和物性研究, 因此本文只介绍低掺杂浓度的电子型掺杂 CCOC 单晶的实验结果.

图 4(a) 是名义 Nd^{3+} 掺杂 6% 的 CCOC 单晶沿 c 方向的 XRD 测试结果, 其中插图是光学显微镜下的单晶形貌图. XRD 测试仅观测到 (002), (004), (006) 和 (008) 等系列 c 方向的衍射峰, 没有观测到其他方向的衍射峰, 表明单晶质量良好. 对该单晶进行变温磁化率测试, 随温度降低到 2 K 没有出现抗磁性, 表明单晶不超导. 为了确认该单晶样品中 Nd^{3+} 的掺杂浓度, 对该单晶进行组分测试. 图 4(b) 是该单晶 SEM-EDX 测试结果,

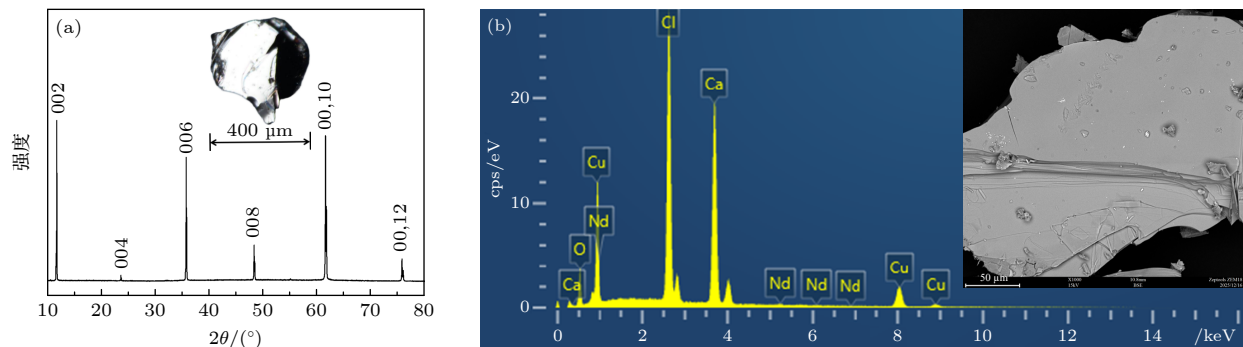


图 4 名义上 Nd^{3+} 掺杂 6% CCOC 单晶的 (a) XRD 和 (b) SEM-EDX 结果

Fig. 4. (a) XRD and (b) SEM-EDX results of nominal Nd-doped 6% CCOC single crystal.

EDX 图谱中显示出清晰的 Nd 元素信号, 表明该单晶成功实现了 Nd 掺杂. 同样实验选取多个表面平整微区进行测试, 表 2 列出了该单晶 5 个不同微区的 SEM-EDX 测试结果, 每个微区给出了各元素的原子百分比. 将测试结果平均并以 Cu 原子归一化后, 得到各元素含量为 $\text{Ca}:\text{Nd}:\text{Cu}:\text{O}:\text{Cl} = 1.87:0.015:1:2.10:1.85$, 由此获得名义上 Nd^{3+} 掺杂 6% 的 CCOC 单晶中的实际掺杂浓度约为 1.5%.

表 2 名义上 Nd^{3+} 掺杂 6% CCOC 单晶 SEM-EDX 测试结果

Table 2. SEM-EDX results of Nd-doped 6% CCOC single crystals.

元素	原子百分比/%					平均值/%
	区域1	区域2	区域3	区域4	区域5	
Ca	27.46	27.02	27.62	27.48	27.38	27.392
Nd	0.22	0.26	0.25	0.18	0.24	0.23
Cu	14.49	14.51	14.44	14.74	15.04	14.644
O	30.62	31.81	30.75	30.36	29.97	30.702
Cl	27.21	26.4	26.94	27.24	27.37	27.032

根据上述测试方法和步骤, 本文还分别对其他不同名义配比的 La/Nd 掺杂的 CCOC 单晶进行组分测试, 表 3 总结了不同名义配比的 La/Nd 掺杂的 CCOC 单晶的实际掺杂浓度. 从表 3 可以看到, 目前生长的电子型掺杂 CCOC 单晶的掺杂浓度在 0—2% 之间. 与空穴型掺杂 CCOC 相比, 电子型掺杂 CCOC 单晶的掺杂浓度调控范围要更窄一些. 在典型的电子型掺杂铜基超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中, 通常需要掺杂浓度大于 10% 才会出现超导电性, 目前 CCOC 体系中电子掺杂浓度最高仅为 2% 左右, 远低于出现超导电性所需的掺杂浓度. 离子半径差异较大可能是造成 $\text{La}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 难以替代 Ca^{2+} 的主要原因. 后续若希望进一步提升 CCOC 单晶中的电子载流子浓度, 选择其他三价离子开展电子型掺杂 CCOC 单晶生长将是下一步

表 3 不同名义配比的 La/Nd 掺杂的 CCOC 单晶的实际掺杂浓度

Table 3. Actual doping concentrations of La/Nd-doped CCOC single crystals with different nominal doping ratios.

元素(名义配比)	对应掺杂浓度
$\text{CCOC}:\text{NdCl}_3 = 1:0.06$	0.015
$\text{CCOC}:\text{NdCl}_3 = 1:0.20$	0.017
$\text{CCOC}:\text{LaCl}_3 = 1:0.06$	0.012
$\text{CCOC}:\text{LaCl}_3 = 1:0.20$	0.016

的研究方向. 另一方面, 如果采用高价态离子 (例如 Ce^{4+}) 替代 Ca^{2+} , 在相同掺杂浓度下将能引入更多的电子载流子, 有望在 CCOC 体系中实现电子型超导, 这也是未来需要继续探索的方向.

4 结 论

本研究利用高压高温极端条件制备技术, 通过采用 Na^+ 掺杂的方法, 生长了一系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶. 实验结果表明, 在低掺杂浓度下, CCOC 单晶中 Na^+ 的实际浓度随初始原料中的 Na^+ 掺杂浓度增大呈现近似线性增长的趋势; 在高掺杂浓度下, CCOC 单晶中 Na^+ 的实际浓度趋于饱和. 本研究在 5 GPa 压强条件下, CCOC 单晶中 Na^+ 的最大掺杂量 $p \sim 0.12$, 对应 $T_c \sim 19$ K, 上述系列空穴型掺杂 CCOC 单晶覆盖了从“莫特绝缘体-欠掺杂-近最佳掺杂”的广泛区域. 后续可利用二级推进高压合成装置, 在更高压强条件下开展 Na^+ 掺杂 CCOC 单晶生长, 进一步将单晶掺杂浓度拓展至最佳掺杂和过掺杂区域. 除此之外, 本研究还通过采用 La^{3+} 和 Nd^{3+} 掺杂的方法, 开展了电子型掺杂 CCOC 单晶生长, EDX 测试结果显示清晰的 La/Nd 元素信号, 首次成功生长了高品质的电子型掺杂 CCOC 单晶. 本研究基于 CCOC 材料体系, 生长出系列不同浓度的空穴型掺杂 CCOC 单晶, 并且首次制备出高品质电子型掺杂 CCOC 单晶, 为开展铜基高温超导机理研究提供了新的理想平台.

参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B Con. Mat.* **64** 189
- [2] Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, Huang Y Z, Liu J X, Chen G H, Li S L, Guo S Q, He Y Y 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘金湘, 陈庚华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 *科学通报* **32** 177]
- [3] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [4] Jin C Q, Wu X J, Laffe P, Tatsuki T, Tamura T, Adachi S, Yamauchi H, Koshizuka N, Tanaka S 1995 *Nature* **375** 301
- [5] Larbalestier D, Gurevich A, Feldmann D M, Polyanskii A 2001 *Nature* **414** 368
- [6] Sobota J A, He Y, Shen Z X 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 025006
- [7] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [8] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [9] Zhang F C, Rice T 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [10] Tokura Y, Takagi H, Uchida S 1989 *Nature* **337** 345

- [11] Smith M G, Manthiram A, Zhou J, Goodenough J B, Markert J T 1991 *Nature* **351** 549
- [12] Chu C W, Bechtold J, Gao L, Hor P H, Huang Z J, Meng R L, Sun Y Y, Wang Y Q, Xue Y Y 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 941
- [13] Chen C T, Sette F, Ma Y, Hybertsen M S, Stechel E B, Foulkes W M, Schuller M, Cheong S W, Cooper A S, Rupp L W 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 104
- [14] Yu R Z, Liu Q Q, Zhang S J, Wang X C, Han W, Jin C Q 2012 *Physica C* **478** 29
- [15] Liu Q Q, Qin X M, Yang H, Yu Y, Li F Y, Dong C, Yu R C, Jin C Q 2007 *Physica C* **460** 58
- [16] Zhao J F, Cao L P, Li W M, Zhang J, Dai G Y, Yu S, Liu Q Q, Wang X C, Zhao G Q, Jia Y T, Duan L, Long Y W, Lin H J, Chen C T, Tjeng L H, Hu Z W, Yu R Z, Jin C Q 2019 *Sci. China Phys. Mech.* **62** 107421
- [17] Li H W, Ye S S, Zhao J F, Jin C Q, Wang Y Y 2021 *Sci. Bull.* **66** 1395
- [18] Jin C Q, Puzniak R, Zhao Z X, Wu X J, Tatsuski T, Tamura T, Adachi S, Tanabe K, Yamauchi H, Tanaka S 2000 *Phys. Rev. B* **61** 778
- [19] Zhigadlo N D, Karpinski J, Weyeneth S, Khasanov R, Katrych S, Wägli P, Keller H 2008 *J. Phys.: Conf. Ser.* **97** 012121
- [20] Shen K M, Ronning F, Meevasana W, Lu D H, Ingle N J C, Baumberger F, Lee W S, Miller L L, Kohsaka Y, Azuma M, Takano M, Takagi H, Shen Z X 2007 *Phys. Rev. B* **75** 075115
- [21] Ronning F, Shen K M, Armitage N P, Damascelli A, Lu D H, Shen Z X, Miller L L, Kim C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094518
- [22] Ye C, Cai P, Yu R Z, Zhou X D, Ruan W, Liu Q Q, Jin C Q, Wang Y Y 2013 *Nat. Commun.* **4** 1365
- [23] Hu C, Zhao J F, Ding Y, Liu J, Gao Q, Zhao L, Liu G D, Yu L, Jin C Q, Chen C T, Xu Z Y, Zhou X J 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 067403
- [24] Ruan W, Hu C, Zhao J F, Cai P, Peng Y Y, Ye C, Yu R Z, Li X T, Hao Z Q, Jin C Q, Zhou X J, Weng Z Y, Wang Y Y 2016 *Sci. Bull.* **61** 1826
- [25] Kohsaka Y, Azuma M, Yamada I, Sasagawa T, Hanaguri T, Takano M, Takagi H 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 12275
- [26] Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, Lee D H, Azuma M, Takano M, Takagi H, Davis J C 2004 *Nature* **430** 1001
- [27] Hiroi Z, Kobayashi N, Takano M 1996 *Physica C* **266** 191
- [28] Ye S S, Zhao J F, Yao Z H, Chen S X, Dong Z H, Li X T, Shi L C, Liu Q Q, Jin C Q, Wang Y Y 2023 *arXiv: 2309.09260 [cond-mat.supr-con]*
- [29] Chen S X, Yao Z H, Xia N, Ye S S, Zhang H R, Zhao J F, Liu Q Q, Jin C Q, Yang S, Wang Y Y 2025 *arXiv: 2509.26472 [cond-mat.supr-con]*
- [30] Xia N, Guo Y C, Yang S 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 116504

COVER ARTICLE

High pressure growth and superconductivity of hole- and electron-doped $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ single crystals^{*}

DAI Yuling¹⁾²⁾ ZHAO Jianfa^{2)†} XIE Huidong^{1)‡} JIN Changqing^{2)3)††}

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

2) (Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

(Received 2 February 2026; revised manuscript received 11 March 2026)

Abstract

The microscopic mechanism of high-temperature cuprate superconductors remains a central enigma in condensed matter physics. Deciphering the superconducting pairing mechanism—specifically, elucidating the intricate interplay between the rich tapestry of competing orders in a doped Mott insulator and the emergent superconducting state—is fundamental to solving this long-standing puzzle. However, progress has been severely hindered by the lack of suitable material platforms that allow for such detailed investigation. In this study, we establish the halide-based cuprate $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (CCOC) as a definitive platform to address these stringent

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204515), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2022YFA1403800, 2023YFA1406000), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 1262041), the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST (Grant No. 2022QNRC001), and the Superconducting Research Program of CAS (Grant No. SCZX-0101).

† Corresponding author. E-mail: zhaojf@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xiehuidong@tsinghua.org.cn

†† Corresponding author. E-mail: jin@iphy.ac.cn

requirements, leveraging high-pressure and high-temperature synthesis to grow a series of superior-quality single crystals. By systematically modulating the nominal dopant concentration within the precursor under invariant pressure conditions (5 GPa), we achieve meticulous control over the resultant carrier density, culminating in two pivotal advancements. First, we synthesize an extensive spectrum of Na⁺-doped (hole-type) CCOC crystals, establishing via rigorous SEM-EDX analysis a quantitative correlation between nominal and actual doping concentrations. This reveals a saturation behavior at higher nominal values, with a maximum attainable hole concentration of approximately 0.12 under our 5 GPa conditions. Magnetic susceptibility measurements demonstrate that these crystals span the critical region of the phase diagram, traversing from the parent Mott insulator through the underdoped regime ($p < 0.07$), with superconductivity emerging at $p \approx 0.08$ ($T_c \approx 12$ K) and monotonically increasing to $T_c \approx 19$ K at the maximum achieved doping of $p \approx 0.12$, thereby approaching the anticipated optimal doping level. Second, we achieve the inaugural synthesis of electron-doped CCOC single crystals via substitution of Ca²⁺ with trivalent lanthanides (Nd³⁺ and La³⁺). SEM-EDX analysis unequivocally confirms successful incorporation, yielding actual electron doping concentrations of approximately 1.5%. Although these specific crystals do not exhibit superconductivity down to 2 K, they represent a groundbreaking proof-of-concept for electron doping within this material family. By constructing the superconducting phase diagram and directly correlating actual doping concentration with T_c , our single-crystal data exhibit excellent agreement with previously reported polycrystalline results, thereby validating our synthetic methodology. Moreover, the distinctive layered architecture of CCOC, characterized by weak interlayer coupling imparted by the apical chlorine atoms, renders these crystals exquisitely amenable to cleavage, consistently producing large, atomically pristine surfaces indispensable for incisive surface-sensitive spectroscopic investigations. This CCOC platform, uniquely integrating continuously tunable hole doping with the first-ever realization of electron doping in an identical host lattice—combined with its superior cleavage properties—provides a powerful and transformative system to systematically probe the evolution of electronic structure and competing orders with doping and carrier type, directly paving the way to decipher the enigmatic mechanism of high-temperature superconductivity.

Keywords: high-temperature cuprate superconductor, Ca₂CuO₂Cl₂, high-pressure synthesis, electron doping

DOI: [10.7498/aps.75.20260193](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260193)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260193](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260193)



空穴型和电子型掺杂 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 单晶制备及超导研究

戴玉玲 赵建发 谢会东 靳常青

High pressure growth and superconductivity of hole- and electron-doped $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ single crystals

DAI Yuling ZHAO Jianfa XIE Huidong JIN Changqing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120703 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260193

CSTR: 32037.14.aps.75.20260193

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260193>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钙钛矿型 CeTaN_2O 的高压制备及其磁性和电学性质

High-pressure synthesized perovskite-type CeTaN_2O and its magnetic and electrical properties

物理学报. 2024, 73(8): 080702 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240025>

层状镍基超导体的电子结构和超快动力学

Electronic structure and ultrafast dynamics of nickel-based high-temperature superconductors

物理学报. 2025, 74(17): 177402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250856>

双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导转变温度的压力依赖: 巡游电子与局域自旋图像

Pressure dependence of superconducting transition temperature in bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: Itinerant electrons and local spin picture

物理学报. 2025, 74(17): 177401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250696>

三层镍氧化物高温超导研究进展

Research progress of high-temperature superconductivity in trilayer nickelate

物理学报. 2025, 74(22): 227402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251258>

高温超导材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的零电阻和奇异金属行为

Zero resistance and strange metal behavior of high-temperature superconducting material $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

物理学报. 2026, 75(1): <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251207>

纳米 CeO_2 掺杂的YBCO超导块材的制备及其性能

Fabrication and properties of nano- CeO_2 doped Y-Ba-Cu-O bulk superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197402 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240832>