

# 高 $T_c$ 氧化物体系的相关关系和晶体结构<sup>1)</sup>

梁 敬 魁

(中国科学院物理研究所)

本文综述了 R-Ba-Cu-O 体系, Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系, Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系, Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系以及 Pb-Sr-R(Ca)-Cu-O 体系超导相的相关关系和晶体结构,并讨论了超导相的结构特点和它们之间的相互关系.

1911年,荷兰昂纳斯发现 Hg 在 4K 转变为超导态. 随后,在金属合金体系中探索超导转变温度  $T_c$  高的新材料进行了大量的工作,可是金属合金体系  $T_c$  的提高是非常缓慢的,直至 1973 年才获得 Nb<sub>3</sub>Ge 的  $T_c \sim 23$ K, 大约每 10 年提高 3K. 从 1967 年发现氧化物体系 SrTiO<sub>3</sub> 和 NaWO<sub>3</sub> 的  $T_c$  为 0.3K 以来,  $T_c$  提高得很快. 1973 年发现 LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的  $T_c$  为 13.7 K, 1975 年发现 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 的  $T_c$  为 13K.

Müller 注意到钙钛矿型结构的 BaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 具有超导性,而其载流子浓度只有  $2-4 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ . 如此低的载流子浓度可以超导,说明其中的电子-声子相互作用很强. 在金属氧化物中有极化子(一个电子和其周围的畸变晶格,称为一个极化子),也表明电子-声子相互作用强. La-Ba-Cu-O 体系正常态电阻率约为  $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ,而纯 Cu 在 0°C 电阻率只有  $1.55 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ,电阻率高是强的电子-声子作用的表现. 因此, Bednorz 和 Müller 选择了 La-Ba-Cu-O 体系作为研究超导现象的对象.

Bednorz 和 Müller 用草酸共沉淀,加热分解和固态反应制备了名义成分为  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5 \cdot \text{O}_{5(1-y)}$ ,  $x = 0.75$  和 1 的多相试样,获得了  $T_c$  约为 30K 的超导电性<sup>[1]</sup>. 随后, Takagi 等<sup>[2]</sup>合成了单相超导体,通过迈斯纳效应的测量,确定其超导性,并测定了其晶体结构. 从而掀起了世界范围研究高  $T_c$  氧化物体系超导性的高潮.

物理

## 一、稀土系超导相的相关关系和结构

### 1. $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 超导相(M——碱土金属)

Bednorz 和 Müller 发现的超导相属变形的  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构,其化学式为  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ,其中部分  $\text{La}^{3+}$  被  $\text{Ba}^{2+}$  无序替代,由正交对称性转变为四方晶系,空间群为  $I4/mmm$ ,当  $x = 0.07$ ,点阵常数  $a = 0.3787\text{nm}$ ,  $c = 1.320\text{nm}$ ,其晶体结构见图 1.

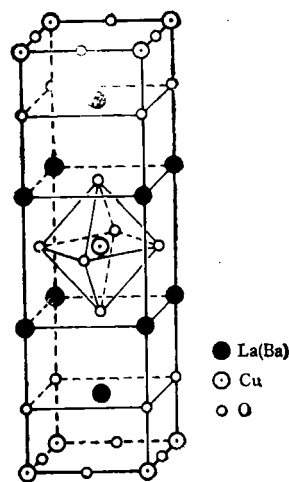


图 1  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  晶体结构

在高压下,  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  的  $T_c$  提高得非常快,每增加 100MPa 的压力,  $T_c$  提高 1K. 而

1) 本文部分内容为 1988 年在武汉召开的全国 X 射线衍射学术会议和全国相图学术会议的邀请报告.

对于通常的金属合金体系的超导体, 需要增加 10GPa 压力, 才能提高  $T_c$  1K. 压力能迅速提高氧化物超导体的  $T_c$ , 这给人们探索高  $T_c$  材料以重要启示. 压力的作用是使晶格中的原子距离缩小, 同样在晶体结构不变的情况下, 利用离子半径小的元素替代离子半径大的元素, 也会引起晶格中离子间距的缩小.  $Ba^{2+}$  离子半径为 0.135nm,  $Sr^{2+}$  离子半径为 0.118nm, 用  $Sr^{2+}$  替代  $Ba^{2+}$ , 实验表明其  $T_c$  超过 40K<sup>[3]</sup>. 但是当继续用离子半径更小的  $Ca^{2+}$  ( $r = 0.100nm$ ) 替代  $Ba^{2+}$  时,  $T_c$  不但没有提高, 反而下降为 20K. 这些结果意味着替代碱土金属的离子, 其离子半径继续减小, 对提高  $T_c$  已无济于事. 因此, 开始了用离子半径小的元素来替代稀土元素 La 的尝试.

## 2. $YBa_2Cu_3O_7$ 超导相

在化学元素中, 离子半径比  $La^{3+}$  小, 化学与物理性质和  $La^{3+}$  相似, 能够替代  $La^{3+}$  者, 首先考虑的是  $Y^{3+}$ . 人们开始从两个序列的试样出发: 具有  $K_2NiF_4$  型的化合物  $Y_{1-x}Ba_xCuO_4$  和钙钛矿型的化合物  $Y_{5-x}Ba_xCu_3O_{5(3-y)}$ . 朱经武等<sup>[4]</sup>和赵忠贤等<sup>[5]</sup>分别成功地获得了液  $N_2$  温区超导的 Y-Ba-Cu-O 体系多相试样, 实现了液  $N_2$  温区超导转变的突破.

经过一段时间的努力, 确定了 Y-Ba-Cu-O 体系超导相的化学成分和晶体结构. X 射线衍射表明, 超导相是由三个钙钛矿型结构为基本单胞沿  $z$  轴有序堆垛而成, 其理想化学式为  $YBa_2Cu_3O_7$ . 它是阳离子有序的缺氧畸变钙钛矿型结构, 每单胞含一个化学式单位. 由于氧缺位有序, 其点阵间隔  $a$  与  $b$  不完全相等. 超导相  $YBa_2Cu_3O_7$  的结构属正交晶系, 空间群为  $Pmmm$ , 点阵常数为  $a = 0.3885nm$ ,  $b = 0.3820nm$ ,  $c = 1.1686nm$ <sup>[6,1]</sup>. Cu 占据钙钛矿基本单胞立方体的顶角位置, Ba 占据上下两个基本单胞的体心, Y 位于晶胞的体心, 氧离子分布在除了 Y 周围的棱边中心  $(00\frac{1}{2})$  和  $b$  间隔的棱边中心  $(0\frac{1}{2}0)$  以外的所有基本单胞立方体的棱边中心.  $YBa_2Cu_3O_7$  超导相零电阻转变

温度高于 90K.

对  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系的相关系, 许多作者都进行过研究<sup>[7-9]</sup>. 但所得结果不尽相同, 特别是富 BaO 部分, 这是由于 BaO 容易潮解和吸收空气中的  $CO_2$ . 因此, 所报道的 BaO-CuO, BaO- $Y_2O_3$  和 BaO- $Y_2O_3$ -CuO 体系的富 BaO 的化合物不相同. 但是  $YBa_2Cu_3O_7$  和  $Y_2BaCuO_5$  这两个三元化合物的存在是肯定的, 这不但是不同的作者均获得这两个化合物, 同时用其它稀土元素 R 的  $R_2O_3$ -BaO-CuO 体系也获得了这两个化合物的同晶型结构.

Delleuw 等人<sup>[9]</sup>完成的 950°C 在空气中烧结的  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系固相线下的相关系见图 2. 由于合成工艺(例如烧结温度和时间, 冷却到室温的方式等)的不同, 可能导致试样氧含量的不同, 影响富 CuO 部分相区的分割. 文献[7] 根据不同成分试样超导性能测量的结果(由于  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系只存在一个超导相  $YBa_2Cu_3O_7$ ) 认为, CuO- $YBa_2Cu_3O_7$ - $Y_2BaCuO_5$ - $Y_2Cu_2O_5$  四边形应分割为 CuO- $YBa_2Cu_3O_7$ - $Y_2BaCuO_5$  和  $YBa_2Cu_3O_7$ - $Y_2BaCuO_5$ - $Y_2Cu_2O_5$  两个

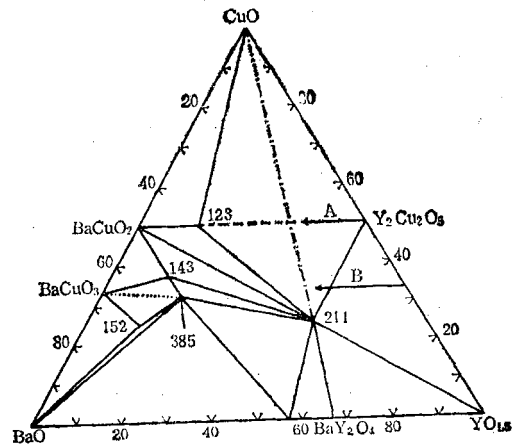


图2  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系固相线下的相关系

-----为文献[7]给出的相界; ●

———为文献[8,9]给出的相界;

A 表示  $Y_{5-x}Ba_xCu_3O_{5(3-y)}$ ; B 表示  $Y_{2-x}Ba_xCuO_4$ ;  
123 表示  $YBa_2Cu_3O_7$ ; 143 表示  $YBa_2Cu_3O_{8.5}$ ; 385 表示  
 $Y_3Ba_5Cu_2O_{17.5}$ ; 152 表示  $YBa_2Cu_2O_{8.5}$ ; 211 表示  
 $Y_2BaCuO_5$

1) 其结构的透视图见图3的粗线部分.

表 1  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系非超导相的晶体结构

化合物	晶系	空间群	点阵常数 (nm)		
			a	b	c
$YBa_2Cu_3O_{8.5}$	四方	$P4/mmm$	0.8069		0.4035
$Y_2Ba_4Cu_3O_{17.5}$	四方	$P4/mmm$	0.57875		0.80141
$YBa_5Cu_2O_{8.5}$	正交	$Immm$	0.4030	0.4090	2.160
$Y_2BaCuO_5$	正交	$Pbnm$	0.7132	1.2181	0.5685

三元三角形。而文献 [8] 与文献 [9] 则分割为  $YBa_2Cu_3O_7$ - $Y_2BaCuO_5$ -CuO 和  $Y_2BaCuO_5$ - $Y_2Cu_2O_5$ -CuO 两个三相区域。从图 2 可见, 当样品的系列为  $Y_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-y)}$  (图中标为 A) 或  $Y_{2-x}Ba_xCuO_4$  (图中标为 B) 时, 只要在试样中含有一定量的  $Ba^{2+}$  离子, 试样中就会含有超导相  $YBa_2Cu_3O_7$ 。因此, 根据  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系所存在的相关系, 在当时高  $T_c$  氧化物超导工作研究的基础上, 很快发现  $YBa_2Cu_3O_7$  超导相则是显而易见的。

在  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系中还存在着其他一系列三元化合物, 它们均不具有超导性, 其晶体结构见表 1。这些三元化合物的晶体结构之间的关系是十分密切的, 均由钙钛矿型结构为基本单胞用不同堆垛方式而成。

### 3. 离子替代

对于  $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$  超导相, 当其它稀土元素替代 La 时, 超导相的  $T_c$  下降。当全部替代时, 其它稀土元素虽也能形成  $K_2NiF_4$  的结构, 除  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+\delta}$  有报道认为属 n 型超导体外, 这类  $R_{2-x}M_xCuO_4$  化合物不超导。从离子半径和相似的化学性观点考虑,  $Cu^{2+}$  离子可被其它 3d 过渡族离子 (如 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn 等的二价离子) 所替代, 虽然有报道说  $La_{2-x}Sr_xNiO_4$  为超导体, 但未被公认。大部分实验表明, 只要当  $Cu^{2+}$  被其它离子替代 5%, 就可能导致超导性的破坏。

对于  $YBa_2Cu_3O_7$  (“123”相) 型的超导相, 其他稀土元素, 除了 Ce, Pr, Tb 含四价离子, 以及 Pm 未被研究外, 其余稀土元素 La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 等均可形成  $RBa_2Cu_3O_7$  型超导相<sup>[10]</sup>, 它们的  $T_c(0)$  均约为

90K 上下。它们之间所形成的固溶体<sup>[11,12]</sup> 或用混合稀土所制备的超导相<sup>[13]</sup>, 稀土元素 (除四价稀土元素外) 的相互替代对  $T_c$  影响不大。轻稀土元素超导相, 其结构倾向于较小的正交分裂, 较高的正常态电阻, 负的温度系数, 以及较宽的超导转变温度。重稀土元素的超导相则显示出较大的正交劈裂, 较小的正常态电阻, 正的电阻温度系数和较窄的超导转变温度。同一组分的试样, 正交劈裂愈大, 超导转变温度愈高<sup>[14]</sup>。对  $YBa_2Cu_3O_7$  中的 Ba 曾研究过用 Sr, Ca, Pb 等来替代, 但所有的替代, 都使得  $T_c$  降低。 $Cu^{2+}$  的被替代, 如同  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , 超导转变温度下降很快, 以致于超导性消失, 这意味着超导性主要取决于  $Cu(3d)O(2p)$  的电子。

$R_2O_3$ -BaO-CuO 体系 BaO 含量小于 50mol% 部分的相关系, 虽然在  $R_2O_3$ -CuO 二元系中形成的化合物是  $R_2CuO_4$ , 它不同于  $Y_2O_3$ -CuO 二元系, 它形成  $Y_2Cu_2O_5$ , 但除了  $La_2O_3$ -BaO-CuO 体系 (富 CuO 部分形成  $La_4BaCu_5O_{14+\delta}$ ,  $La_2BaCuO_5$ ,  $LaBa_2Cu_3O_7$ ,  $La_2BaCu_2O_6$ ) 外, BaO 含量少于 40mol% 都仅形成两个化合物: 超导相  $RBa_2Cu_3O_7$  和  $R_2BaCuO_5$ 。对于轻稀土氧化物, 例如  $La_2O_3$  和  $Nd_2O_3$ ,  $RBa_2Cu_3O_7$  和  $R_2BaCuO_5$  都存在着广泛的固溶单相区  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  和  $R_{2-x}Ba_{1+x}CuO_5$ 。对于  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  单相区, 富 BaO 部分可延伸至  $x = 0.5$ <sup>[15,16]</sup>, 超导相  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$  的  $T_c$  随  $x$  增加而下降。 $R_2O_3$ -CuO-BaO (<50mol%) 的相关系与  $Y_2O_3$ -BaO-CuO 体系相区划分相同。

### 4. $R_mBa_{2m}Cu_{3m+1}O_y$ 型超导相

这类超导相首先发现的是  $YBa_2Cu_4O_8$ , 它与  $YBa_2Cu_3O_7$  交互生长在一起。在导向生长

中,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  为主相。同时在比较高的氧压下也能够合成块状的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  超导相, 其  $T_c(0)$  为 81K。由于  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  的超导性能与氧含量关系很大, 而  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  的氧含量比  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  稳定, 不受合成和热处理工艺的影响, 其  $T_c(0)$  也已高于液  $\text{N}_2$  温度。因而研究这类超导体的超导机制和实际应用仍然是有价值的。

Morris 等<sup>[17]</sup> 研究了不同  $m$  值的  $\text{R}_m\text{Ba}_{2m}\text{Cu}_{3m+1}\text{O}_y$  的合成条件, 在  $930^\circ\text{C}$  固态反应, 当氧压大于 3MPa 时, 形成  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  超导相; 而当氧压小于 1MPa 时, 生成  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , 氧压介于这两者之间(即 1—3MPa 范围)时, 所生成的超导相为  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ 。对于其它稀土元素(例如 Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb 等)也存在着同晶型结构。  $\text{R}_m\text{Ba}_{2m}\text{Cu}_{3m+1}\text{O}_y$  的晶体结构可以看成是由  $m$  个  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (“123”)单胞被双层 Cu-O 层分开, 相邻的 Cu-O 层沿 X-Y 平面平移  $(0 \frac{1}{2})$  间隔, 因此晶胞从原来  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  的简单点阵转变为“A”心点阵。每单胞的化合物单位为 2。  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  的晶体结构用中子衍射法

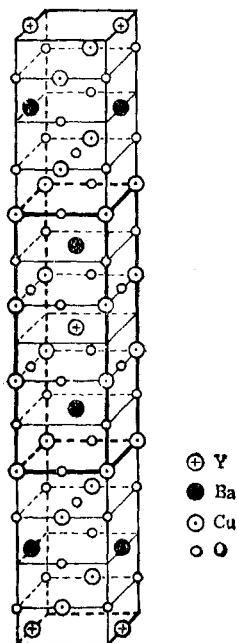


图3  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (粗线部分)和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  的晶体结构

测定<sup>[18]</sup>(见图 3), 其空间群为  $Ammm$ , 点阵常数为  $a = 0.38413\text{nm}$ ,  $b = 0.38713\text{nm}$ ,  $c = 2.7240\text{nm}$ 。

所生成的  $\text{R}_m\text{Ba}_{2m}\text{Cu}_{3m+1}\text{O}_y$  型结构的  $m$  值主要取决于合成的温度和氧的压力, 与试样起始的名义成分关系不大。图 4 是 Dy-Ba-Cu-O 体系的  $p$ - $T$  相关关系图, 以  $\lg f_{\text{O}_2}$  对  $1/T$  作图时, 123/247/124 的相界大体上呈直线, 并平行于  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  等氧含量线(图 4 中用虚线表示)<sup>[17]</sup>。根据实验结果外推, 在常压低温( $<600^\circ\text{C}$ )下,  $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  是稳定相, 而  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  为亚稳相。当  $\delta < 0.3$  时, 正交超导相几乎在所有的温度范围都是不稳定的。

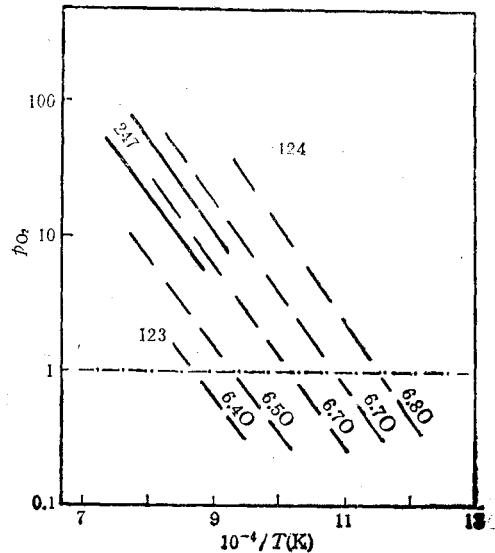


图4 Dy-Ba-Cu-O 体系的  $p$ - $T$  图  
123/247/124 相界与 123 亚稳相等氧含量线平行  
(用虚线表示)

Kogure 等<sup>[19]</sup>以 Yb-Ba-Cu-Ag 合金为母体, 在空气中  $900^\circ\text{C}$  氧化, 获得了  $m$  从 1 到 4 的四种  $\text{Yb}_m\text{Ba}_{2m}\text{Cu}_{3m+1}\text{O}_y$  型的超导相。其晶体结构与  $T_c(0)$  见表 2。图 5 是  $m = 1$  和  $m = 2$  的晶体结构沿  $b$  轴的投影图。

$\text{Yb}_m\text{Ba}_{2m}\text{Cu}_{3m+1}\text{O}_y$  型超导相的  $T_c(0)$  随  $m$  值增加而增高, 当  $m = \infty$  时,  $T_c(0)$  达最高值。点阵常数  $a$  与  $b$  在实验误差范围内保持不变,  $c$  值随  $m$  值增加而增大, 单胞中每增加一个阳离子, 平均  $c$  值增加  $0.194\text{nm}$ 。因此可以从

表 2 Yb<sub>m</sub>Ba<sub>2m</sub>Cu<sub>3m+1</sub>O<sub>7</sub> 超导相的晶体结构和 T<sub>c</sub>(0)

m	空间群	z*	点阵常数 (nm)			T <sub>c</sub> (0)(K)	平均每个阳离子所占的 c 值 (nm)
			a	b	c		
1	<i>Ammm</i>	2	0.381	0.387	2.71	81	0.194
2	<i>Ammm</i>	2	0.381	0.387	5.045	86	0.194
3	<i>Ammm</i>	2	0.381	0.387	7.36	/	0.194
4	<i>Ammm</i>	2	0.381	0.387	9.60	/	0.192
**∞	<i>Pmmm</i>	1	0.380	0.387	1.166	90—93	0.194

\* z 为每单胞的化合物式单位。

\*\* m = ∞, 即为 YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 相。

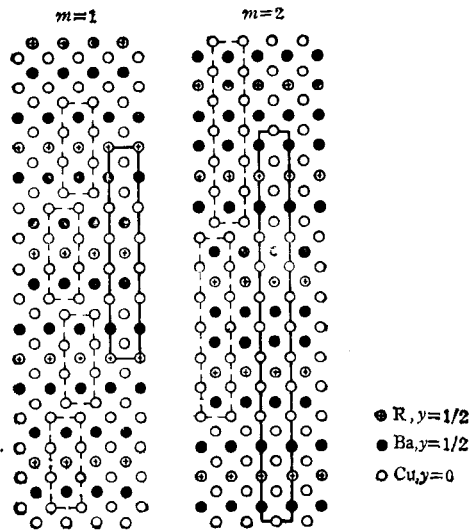


图 5 R<sub>m</sub>Ba<sub>2m</sub>Cu<sub>3m+1</sub>O<sub>7</sub> 阳离子沿 b 轴投影图

——表示 RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, 2R<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 的单胞;

——表示 R<sub>m</sub>Ba<sub>2m</sub>Cu<sub>3m+1</sub>O<sub>7</sub> 的单胞

点阵常数 c 值, 即 (00l) 衍射线的 d 值, 来推测超导相化合物的 m 值。

$$c \approx 2(6m + 1) \times 1.94 = 23.28m + 3.88,$$

$$m = \frac{c - 3.88}{23.28}.$$

## 二、bi 系超导相的相组成与晶体结构

在元素周期表中, 与稀土元素具有相同的离子价态 (3+) 和相近离子半径的非稀土元素有 Bi<sup>3+</sup> 和 Tl<sup>3+</sup> 等。Michel 等<sup>[20]</sup>首先在 Bi-Sr-Cu-O 体系中发现了超导转变温度为 7—22K 的超导相。Michel 等当时认为超导相的成分接近于 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 根据目前的研究结果, 该超

导相的理想成分应为 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>。随后 Maeda 等<sup>[21]</sup>在 Michel 等所研究的体系的基础上加入 CaO, 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 的体系中发现了 T<sub>c</sub> 为 110K 和 85K 的多相样品, 获得了不含稀土元素且其 T<sub>c</sub> 在液 N<sub>2</sub> 温度以上的超导体的新突破。

许多作者对 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系的超导相的晶体结构进行了研究<sup>[22-28]</sup>。至今已发现的有四种超导相, 其化学通式为 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>·O<sub>2n+4</sub>, n = 1, 2, 3, 4。Bi-系超导相的晶体完整性很差。同时由于合成工艺和配料的名义成分不同, 所得结果不同。不同作者所得出的对称性和空间群也不尽相同, 但阳离子分布的相座 (phase site) 则是相同的。所有的阳离子都是沿 z 轴的 (00z) 和 (1/2 1/2 z) 交错排列, 因此平均晶体粗结构可看成是四方晶系, 体心点阵, 空间群为 I4/mmm。

四种超导相的点阵常数 a 基本相同, a<sub>0</sub> ≈ 0.383nm, c 值则随着 n 值的增加而增大。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 与相同 n 值的 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 结构相同<sup>[9]</sup>。Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导相的点阵常数 c 值与 T<sub>c</sub>(0) 见表 3。

电子衍射和会聚束电子衍射研究结果表明, Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导相在 X-Y 平面存在畸变和调幅结构, 晶体结构属正交晶系, 空间群为 Fmmm, 点阵常数 a 与 b 不完全相等, a 与 b 间隔取四方点阵的面对角线, 即

1) n = 1, 2, 3, 4 的平均晶体结构见图 7, 图中 Tl 用 Bi 替换, Ba 用 Sr 替换。

表 3 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 的点阵常数 *c* 和 *T<sub>c</sub>(0)*

<i>n</i>	1	2	3	4**
<i>c</i> (nm)	2.46	3.08	3.70	4.40
<i>T<sub>c</sub>(0)</i> (K)	7—22*	85	110	

\* Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>8</sub> 超导转变温度.

\*\* *n* = 4 超导相只在会聚束电子衍射 (CBED) 研究中观察到它的存在, 在块状试样中未见报道, 因此 *T<sub>c</sub>* 无法测定. 同时 *c* 值可能偏大, 因为在大多数的 X-射线实验中, *n* = 3 的 *c* 值为 3.70nm, 而 CBED 所得结果为 3.76nm.

$$a \approx \sqrt{2} a_0 \approx 0.54\text{nm},$$

$$b \approx \sqrt{2} a_0 \approx 0.54\text{nm},$$

但  $a \approx b$ . 调幅结构随晶体的组分而异. 当在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系的超导相中掺入 Pb 后, 其调幅结构就不如没掺 Pb 的显著. 此外, 也可能有部分阳离子沿 *z* 轴移动, 使晶体失去体心对称, 而转变为初基正交点阵<sup>[27]</sup>, 空间群为 *Pmmm*,  $a = 0.3826$ ,  $b = 0.3814$ ,  $c = 3.7013$  nm. 这可能与晶体结构中相邻两层 BiO-BiO 层间距大, 作用力小, 容易导致离子偏离正常位置, 以及出现各种不同形式的不完整性等有关.

不同 *n* 值的 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 超导相的平均晶体结构是十分相似的. 沿 *z* 轴所相邻的阳离子层是相同的, 例如对于 *n* = 2, *c*/2 周期, 排列的顺序为 Ca-CuO-SrO-BiO-BiO-SrO-CuO-Ca, Ca 层只与两个 CuO 层相邻. 增减 *n* 值, 按这个顺序相应增减一个 Ca-CuO 层. 不同作者从不同 *n* 值的 Bi-系超导相结构中的原子位置, 所推导得到的阳离子在 *z* 轴上相应的层间距离十分相近. 取不同作者对不同 *n* 值所得结果的平均值, 则在 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 的结构中, Ca-CuO, CuO-SrO, SrO-BiO 和 BiO-BiO 层间距离相应为 0.162, 0.170, 0.275 和 0.325nm. 因此对于 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 型结构, 第一条(002) 衍射线的 *d*<sub>1</sub> 值与 *n* 值的经验关系式为

$$d_1(\text{nm}) = 2[0.162(n-1) + 0.170 + 0.275] + 0.325 = 0.324n + 0.891.$$

可以预测, 如果存在 BiSr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2.5</sub> 型超

导相, 其第一条(001) 衍射线 *d*<sub>1</sub> 值与 *n* 值的关系将为

$$d_1(\text{nm}) = 0.324n + 0.566.$$

根据文献 [29], Bi-系超导相在 12—29mol% BiO<sub>1.5</sub>, 10—30mol% SrO, 10—25mol% CaO 和 27—50mol% CuO 的广泛成分范围内, 在 820—870°C 空气中烧结 12—24h, 比较容易获得 *T<sub>c</sub>(0)* > 80K 的多相超导体(以 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为主). 用 PbO 替代部分 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[30]</sup>, 或在获得具有 110K 和 80K 两个超导转变温度的混合超导体的基础上, 经 780°C 在空气中长时间反复退火<sup>[31]</sup>, 均可以获得 *T<sub>c</sub>(0)* 为 105K 的超导体, 但 X 射线物相分析表明, 试样含有 *n* = 2 和 3 的多相超导体.

对 Bi-系超导相曾进行过大量的元素替代工作, 但绝大多数的元素替代, 对提高 *T<sub>c</sub>* 均未奏效. 中国科学技术大学研究组<sup>[32]</sup>用名义成分为 (Bi<sub>1.9-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sb<sub>0.1</sub>)Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, *x* = 0.3 和 0.4 的多相试样, 获得 *T<sub>c</sub>(0)* 为 132K 的超导体, 但未报道其晶体结构.

### 三、Tl 系超导体的相组成和晶体结构

#### 1. Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系超导相

由于 Tl<sup>3+</sup> 与稀土 R<sup>3+</sup> 离子的相似性. Sheng 等首先进行了 Tl-Ba-Cu-O 系超导性的研究<sup>[33]</sup>, 发现名义成分为 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的多相试样, 在 90K 时, 电阻率骤降, *T<sub>c</sub>(0)* = 81K. 从所发表的粉末衍射照相的实验结果来看, *d* 值为 0.272nm 和 0.192nm 的衍射线并没劈裂为两条, 超导相可能是 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>8</sub>. 由于当时已发现, CaO 加入到 Bi-Sr-Cu-O 体系中可以大大地提高超导体的 *T<sub>c</sub>*, 因此人们也就会自然地研究 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系的超导性. 在这一体系中, Sheng 等<sup>[34]</sup>首先获得了创纪录的超导转变温度 *T<sub>c</sub>(0)* ≈ 120K 的超导体, 引起了全世界的广泛兴趣.

Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系热重分析表明, 当温度超过 800°C 时, 试样开始失重, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发<sup>[35]</sup>. 因此合成温度如果超过 800°C, 则必须

表 4 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系超导相的点阵常数和超导转变温度

化合物	TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+2.5</sub>					Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub>			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
a(nm)	0.385	0.385	0.385	0.385	0.385	0.385	0.385	0.385	0.385
c(nm)	0.960	1.273	1.589	1.873	2.204	2.323	2.943	3.582	4.160
T <sub>c</sub> (0)(K)	50	90	110	122	117	75	104	122	113

短时间烧结。在含 TlO<sub>1.5</sub> 16—33mol%，BaO 16—30mol%，CaO 6—25mol%，CuO 25—50mol% 广泛成分范围内，空气中 790℃ 烧结 8h 均可获得 T<sub>c</sub>(0) = 114—120K 的多相试样<sup>[35-37]</sup>。

Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系存在两种结构类型超导相<sup>[38-45]</sup>。它们的化学成分通式分别为 TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2.5</sub> (目前已合成 n 从 1 到 5 的超导相)和 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> (目前已合成 n 从 1 到 4 的超导相)。点阵常数 a 对这一体系的所有超导相基本相同，c 值则随 n 值的增加而加大。其 T<sub>c</sub> 在某一 n 值达最高值。晶体属四方晶系。第一类型 TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2.5</sub> 超导相含有 Tl-O 单层，属简单点阵，空间群为 P4/mmm；而第二类型 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 超导相含 Tl-O 双层，属体心点阵，空间群为 I4/mmm。

Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系超导相的点阵常数

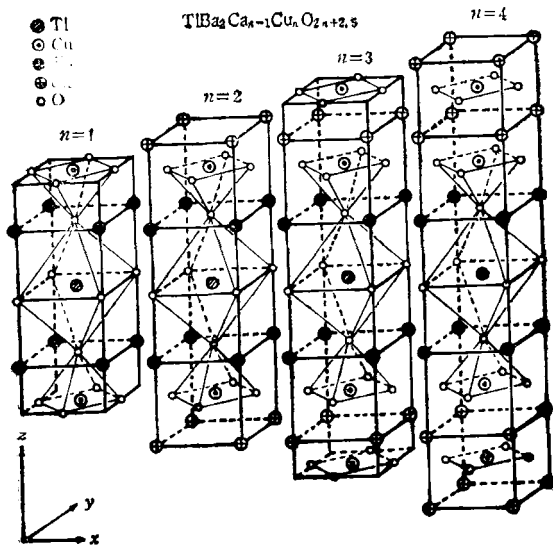


图 6 TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2.5</sub> 的晶体结构

物理

与 T<sub>c</sub>(0) 见表 4。

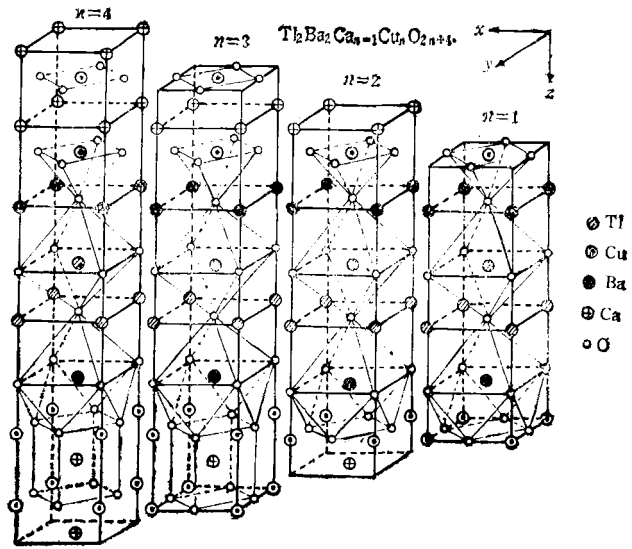


图 7 Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> 的晶体结构

Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系 n = 1—4 超导相的晶体结构分别见图 6 与图 7。这些晶体的结构十分相似，所有阳离子沿四方晶系的 z 轴(00z)和  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} z)$  交替排列，阳离子排列的顺序相同。Ca-O 层与 Ca 和 Ba-O 层相邻，Ba-O 层与 Cu-O 层和 Tl-O 层相邻，Tl-O 层与 Ba-O 和 Tl-O 层相邻，而 Ca 层只与两个 Cu-O 层相邻。在 z 轴上投影的层间距也基本相等。Ca-Cu, Cu-Ba, Ba-Tl 和 Tl-Tl 层间距的平均值分别为 0.157, 0.193, 0.281 和 0.204nm。在 Tl-O 单层的结构(简单四方点阵)中，插入一层 Tl-O, (00l) 第一条衍射线的 d<sub>1</sub> 值应约增加 0.204nm，同时为了保持结构的密堆积，两层 Tl-O 在 X-Y 平面必须错  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ ，晶体结构从简单四方转变体心四方，

$c$  值加倍。无论对于 Tl-O 单层或双层的超导相,当  $n$  增加 1 时,即增加  $\text{CaCuO}_2$ , 则  $d_1$  增加 0.314nm。因此,第一级(001)衍射线的  $d_1$  值与化合物中整数  $n$  的经验关系式如下:

$$\begin{aligned} \text{对于简单四方点阵,} \\ d_1(\text{nm}) = 2[0.157(n-1) + 0.193 + 0.281] \\ - 0.314n + 0.634; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{对于体心四方点阵,} \\ d_1(\text{nm}) = 2[0.157(n-1) + 0.193 \\ + 0.281] + 0.204 \\ - 0.314n + 0.838. \end{aligned}$$

因此,由于 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系(与 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系相同)超导相晶体结构的相似性,根据上述经验关系式以及离子排列的共同特点,十分容易地从第一条(001)衍射线的  $d_1$  值,确定超导相的理想化合物和粗略的晶体结构。

## 2. Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系超导相

从已发现的高  $T_c$  氧化物超导相的晶体结构中,我们知道,对超导性能起重要作用的 Cu-O 层,在 R-Ba-Cu-O 和 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中与碱土金属-氧层相邻的是 Ba-O 层,而在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中相邻的则是 Sr-O 层。因此,研究 Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系的超导性和晶体结构对探索新材料和理解超导机制是有意义的。R 为 La (轻稀土超导元素)<sup>[46]</sup>, Sm (中稀土金属元素)<sup>[47]</sup> 和 Er (重稀土铁磁元素)<sup>[48]</sup> 的体系曾被研究过。

名义成分为  $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_x\text{RCu}_3\text{O}_{10.5}$  的试样,超导起始转变温度基本相同,介于 90—95K 之间,但  $T_c(0)$  则与稀土元素、试样成分、烧结工艺等有关。含 La 的超导相  $T_c(0)$  最高为 76K。

Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系超导相的晶体结构至今只发现一种,属简单四方晶系,空间群为  $P4/mmm$ , 点阵常数  $a = 0.380\text{nm}$ ,  $c = 1.204\text{nm}$ , 对于不同稀土差别不大。超导相与 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系的“1212”相属同晶型<sup>[49]</sup>。粉末 X 射线衍射分析结果表明, Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系中的 R 不是替代与其具有相同价态的  $\text{Tl}^{3+}$ , 而是与相同配位体的 Ca 占据同一等

效点。其理想化合物为  $\text{TlSr}_2(\text{Ca}, \text{R})_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ , 其结构见图 6,  $n = 2$ 。其中  $\text{Ba}^{2+}$  替换为  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  离子部分被  $\text{R}^{2+}$  所替代。阳离子在  $x$  轴方向的排列顺序为 Tl-Sr-Cu-(Ca, R)-Cu-Sr-Tl, 相邻阳离子沿  $X$ - $Y$  平面相错  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ , Tl-O-SrO, SrO-CuO 和 CuO-(Ca, R) 的层间距分别为 0.257, 0.183 和 0.162nm。

对 Tl-Sr-Ca-R-Cu-O 体系超导相晶体结构研究结果表明,不但化学性(例如原子价、电负性等)和离子半径相似的离子可以相互替代,形成固溶体,同时离子的原子价不同,而在结构中配位多面体相同的阳离子,例如 Ca 是二价的,而 R 是三价的,但 Ca-O 和 R-O 的配位多面体在高  $T_c$  超导相结构中均是畸变立方体,在缺氧层状钙钛矿型的高  $T_c$  超导相的结构中,由于在单胞中氧的含量是可变的,因而也可以相互替代,占据同一等效点。这就扩大了探索新材料替代离子的选择。

## 四、Pb Sr A Cu O 体系超导相<sup>[49]</sup>

(A 为 R 或 R+Ca, Sr)

制备这类化合物必须在弱还原气氛下进行,否则 PbO 会被氧化成  $\text{Pb}^{4+}$ , 形成稳定的  $\text{SrPbO}_3$ 。为获得  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{R}_{1-x}\text{M}_x)\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  型化合物,通常先制备成母原料  $\text{Sr}_2\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , 然后在弱还原气氛下(例如含 1%  $\text{O}_2$  的  $\text{N}_2$  气流),在 860—925°C 时,与适量 PbO 反应合成。也可在弱还原气氛下先让 2PbO 与 3CuO 反应成  $\text{Pb}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ , 然后再与适量的 SrO 和  $\text{R}_2\text{O}_3$  化合。在这些条件下均可获得接近单相成分的  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , R 为 Y, La, Nd... 等稀土, M 为 Sr 或 Ca,  $x = 0-0.5$ 。超导体的  $T_c$  为 10—70K, 它与试样成分以及化合物的  $x$  和  $\delta$  值有关。其中,  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_8$  ( $x = 0.5, \delta = 0$ ) 的  $T_c$  为 68K。

$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Nd}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  的晶体结构属正交晶系,点阵常数  $a = 0.5435$ ,  $b = 0.5463$ ,  $c = 1.5817\text{nm}$ , 空间群为  $Cmmm$ 。电子显微



镜电子衍射的研究还观察到在  $x-y$  平面上长周期超结构的存在。其基本单胞可以看成是赝四方晶系,简单点阵,  $a_0 = a/\sqrt{2} \approx 0.385\text{nm}$ 。赝四方晶系的晶体结构见图 8。从图 8 可见,超导相  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{ACu}_3\text{O}_{8+\delta}$  与其它高  $T_c$  超导相的结构相似,也是一种沿  $z$  轴的多层类钙钛矿型结构。阳离子沿  $z$  轴交错排列顺序为 A-Cu-Sr-Pb-Cu-Pb-Sr-Cu-A。Nd(Sr)-CuO, CuO-SrO, SrO-PbO 和 PbO-CuO 层间距分别为 0.175, 0.176, 0.264 和 0.176nm。它类似于在  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$  结构中的 Cu-O 层两边各加一层 Pb-O 层或在  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  结构的 BiO-BiO 之间插入一层 Cu-O 层,为保持结构的密堆积,所有相邻阳离子沿  $z$  轴排列,在  $x-y$  平面必须相错  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 。

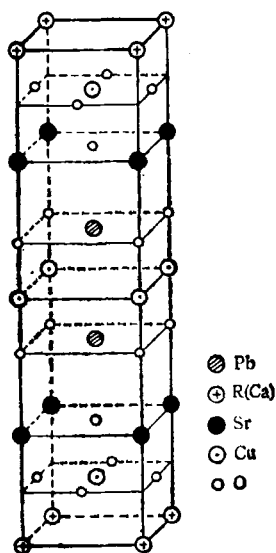


图 8  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{R},\text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$  的晶体结构

## 五、讨论

至今所发现的高  $T_c$  超导相的阳离子都是沿  $z$  轴交错排列而形成的多层类钙钛矿型结构。不同体系的超导相的阳离子在  $z$  轴上的层间距见表 5。从表 5 可见,在高  $T_c$  超导相的晶体结构中,层间距可以分为两类:一类层间距小于或接近相应的阳离子半径和,这类层间距

物理

表 5 不同体系超导相阳离子在  $z$  轴上的层间距和相应的阳离子半径和\*

Tl-Ba-Ca-Cu-O			Bi-Sr-Ca-Cu-O			$\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{ACu}_3\text{O}_8$			$\text{TlSr}_2\text{Ca}(\text{R})\text{Cu}_2\text{O}_7$			$\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$		
c-c	LD	$\Sigma r$	c-c	LD	$\Sigma r$	c-c	LD	$\Sigma r$	c-c	LD	$\Sigma r$	c-c	LD	$\Sigma r$
Ca-Cu	0.157	0.173	Ca-Cu	0.162	0.173	A-Cu	0.175	0.176**	Ca(R)-Cu	0.162	0.173	Y-Cu(2)	0.166	0.163
Cu-Ba	0.193	0.208	Cu-Sr	0.170	0.191	Cu(2)-Sr	0.176	0.191	Cu-Sr	0.183	0.191	Cu(2)-Ba	0.198	0.208
Ba-Tl	0.281	0.224	Sr-Bi	0.275	0.221	Sr-Pb	0.264	0.237	Sr-Tl	0.257	0.207	Ba-Cu(1)	0.217	0.208
Tl-Tl	0.204	0.178	Bi-Bi***	0.325	0.206	Pb-Cu(1)	0.176	0.192						

\* R为稀土元素, A为R或R+Ca,Sr; c-c为在 $z$ 轴上相邻的阳离子。

LD为阳离子在 $z$ 轴上投影的层间距(nm);  $\Sigma r$ 为相应阳离子半径和(nm)。

\*\* 按  $\text{CaCu}_2\text{O}_7$  等所给的化合式,  $A = 0.76\text{Nd} + 0.24\text{Sr}$  计算而得。

\*\*\* 隔层中的层间距大于相应离子半径和,可能与 Bi 系超导相晶体的完整性有关。

表 6 单隔层的  $M_2M_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$  阳离子沿  $z$  轴的排列顺序

超导相	$CuBa_2YCu_3O_7$	$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$	$TlSr_2(R,Ca)Cu_2O_7$
隔层	Cu-O	Tl-O	Tl-O
n	1	Ba-Cu-Ba	/
	2	Ba-Cu-Ca-Cu-Ba	Sr-Cu-(R,Ca)-Cu-Sr
	3	Ba-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ba	/
	4	Ba-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ba	/
	5	Ba-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Ba	/

相互作用力大,层间不容易被分开;另一类则明显地大于相应的阳离子半径和,除 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系外,在高温超导相的晶体结构中这类层间距只有一个,例如 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中的 BaO-TlO 层间距, Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中的 SrO-BiO 层间距,  $Pb_2Sr_2ACu_3O_{8+\delta}$  结构中的 SrO-PbO 层间距,  $TlSr_2Ca(R)Cu_2O_7$  结构中的 SrO-TlO 层间距,  $RBa_2Cu_3O_7$  结构中的 BaO-Cu(1)O 层间距也比其它的 BaO-Cu(1)O 的层间距大。第二类层间的作用力远比第一类小,层间容易在距离大的位置分开。因此,根据高  $T_c$  超导相晶体结构的这些特点,可以把所有高  $T_c$  超导相的看成是由两个基本结构单元——隔层和缺氧类钙钛矿型结构单元所组成。这两个基本结构单元沿四方或赝四方晶系的  $z$  轴堆垛。现已发现的隔层有单层、双层和三层等三种。缺氧类钙钛矿型结构单元则是由不同  $n$  值的  $M_{n\pm 1}Cu_nO_{2n\pm 1}$  所组成( $n$  为整数,  $M$  为与  $Cu^{2+}$  相邻的离子,其离子尺寸必须符合钙钛矿型结构的几何条件,通常是离子半径

较大的离子,如碱土金属离子或稀土金属离子)。

单隔层超导相有  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$  ( $n = 1-5$ ) 和  $TlSr_2(R,Ca)Cu_2O_7$ 。缺氧类钙钛矿型结构单元  $M_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$  ( $M_2 \times M_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$ ) 沿  $z$  轴分别排列在隔层的两边,以隔层为对称面形成简单点阵。表 6 是单隔层缺氧类钙钛矿型结构单元阳离子排列的顺序。

双隔层的超导相有  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1-4$ ),  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  ( $n = 1-4$ ),  $La_{2-x}M_xCuO_4$  以及  $R_mBa_{2m}Cu_{3m+1}O_y$  ( $m = 1-4$ )。缺氧类钙钛矿型结构单元,除了  $La_{2-x}M_xCuO_4$  为  $M_{n-1}Cu_nO_{2n-1}$  外,其余均为  $M_2M_{n-1}Cu_n \times O_{2n+1}$ 。为了保持晶体结构的密堆积,隔层之间在  $x-y$  平面必须相错  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$  或  $(0 \frac{1}{2})$ , 分别形成体心点阵或“ $A$ ”心点阵,点阵常数  $c$  增加一倍。表 7 是双隔层缺氧类钙钛矿型结构单元阳离子排列顺序。双隔层  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  的缺氧类钙钛矿型结构单元阳离子排列顺序与

表 7 双隔层的缺氧类钙钛矿型结构单元阳离子排列顺序

超导相	$La_{2-x}M_xCuO_4$	$R_mBa_{2m}Cu_{3m+1}O_y^*$	$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$
隔层	LaO-LaO**	CuO-CuO***	BiO-BiO**
n	1	Cu	/
	2	/	Ba-Cu-R-Cu-Ba( $m = 1$ )
	3	/	/

\* 在 Yb-Ba-Cu-O 体系中还发现有  $n = 5$  ( $m = 2$ ),  $n = 8$  ( $m = 3$ ) 和  $n = 11$  ( $m = 4$ ) 的超导相;缺氧类钙钛矿型结构单元阳离子排列顺序为 Ba-Cu-R-Cu-Ba-Cu-Ba-Cu-R-Cu-Ba;  $m = 3$ , 其结构式可写成  $Cu_3Ba_6(R_3, Ba_6)Cu_{11}O_{27}$ 。

\*\* 双隔层在  $x-y$  平面相错  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ , 形成体心点阵。

\*\*\* 双隔层在  $x-y$  平面相错  $(0 \frac{1}{2})$ , 形成“ $A$ ”心点阵。

相同的  $n$  值的单隔层 Tl-系超导相相同。

Cava 等<sup>[49]</sup>所发现的  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\cdot\text{O}_{8+\delta}$  属于三隔层 PbO-CuO-PbO 的超导相。其缺氧类钙钛矿型结构单元为 SrO-CuO-(R, Ca)-CuO-SrO (相当于  $n=2$ )。当我们将超导相表示为由不同隔层和缺氧类钙钛矿型结构单元组成时,则  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{R}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  可用通式  $\text{A}_3\text{M}_2\text{M}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  来表示。

由隔层和类钙钛矿型结构单元堆积起来的超导相,它们的结构和阳离子-氧的配位多面体很相似。其形成自由能差别很小,不同堆积的超导相容易共存,实际上所得到的大部分样品是多相混合,特别是 Tl-系很难合成单相超导体。同时还可能出现由两种超导相交互生长在一起,例如用高分辨电镜观察到 Tl-系“2212”与“2223”两种超导相交互生长现象<sup>[50]</sup>。

此外,在高  $T_c$  氧化物超导体系中, Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系和 R-Ba-Cu-O 体系观察到单隔层和双隔层两种类型的超导相。但对于 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系至今没有观察到单隔层的超导相, Tl-Sr-Ca(R)-Cu-O 体系没有发现双隔层的超导相,而在 Pb-Sr-R(Ca, Sr)-Cu-O 体系中只发现有三隔层的超导相。通过改变合成条件与加入其他组分,是否能够合成其它类型的超导相,尚有待进一步深入的研究。

[1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **64** (1986), 189.  
[2] H. Takagi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1.  
[3] 赵忠贤等,科学通报, **32**(1987),177.  
[4] C. W. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 405, 908.  
[5] 赵忠贤等,科学通报, **32**(1987),412.  
[6] Y. Q. Tang et al., *Intern. J. Modern Phys. B*, **1**(1987), 295.  
[7] 车广灿等,中国科学, **31A** (1988), 55.  
[8] D. G. Hinks et al., *Appl. Phys. Lett.*, **18**(1987), 325.  
[9] D. M. Dellecuw et al., *Physica C*, **152**(1988),39,  
[10] P. H. Hor et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 1891.  
[11] J. K. Liang et al., *Z. Phys. B*, **69**(1987), 137.  
[12] C. Dong et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 621.  
[13] 梁敬魁等,科学通报, **32**(1987), 1688 (中文版); **33**

(1988),636(英文版).  
[14] J. K. Liang et al., *J. Materials Science Lett.*, **6** (1987), 1321.  
[15] C. Dong et al., *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 5182.  
[16] S. J. Fu et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2** (1988), 1073.  
[17] D. E. Morris et al., Preprint.  
[18] P. Fischer et al., *Solid State Commun.*, **69**(1989), 531.  
[19] T. Kogure et al., *Physica C*, **156** (1988), 35, 45; **157** (1989), 159.  
[20] C. Michel et al., *Z. Phys. B*, **68** (1987), 421.  
[21] H. Maeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.  
[22] R. M. Hazen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1174.  
[23] U. Endo et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L1476.  
[24] M. A. Subramanian et al., *Science*, **239** (1988), 1015.  
[25] J. M. Tarason et al., *Phys. Rev. B*, **37** (1988), 9382.  
[26] J. K. Liang et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 483; 物理学报, **37**(1988),2038.  
[27] 卢伟京等,物理化学学报, **5**(1989),129.  
[28] K. K. Fung et al., *Appl. Phys. Lett.*, (Preprint).  
[29] G. C. Che et al., *J. Materials Science*, **24**(1989), 1725.  
[30] L. Pierre et al., *Solid state Commun.*, **69**(1989), 499.  
[31] 车广灿等,科学通报, **34**(1989),895.  
[32] Liu Hongbao et al., *Solid State Commun.*, **69**(1989), 867.  
[33] Z. Z. Sheng et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 937.  
[34] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature*, **332**(1988), 55, 138.  
[35] Y. L. Zhang et al., *J. Phys. D*, **21**(1988), 845.  
[36] Y. L. Zhang et al., *Superconductor Science and Technology*, **1**(1988), 92.  
[37] J. K. Liang et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 673.  
[38] 梁敬魁等,中国科学, **32A**(1989),32.  
[39] J. K. Liang et al., *Physica C*, **156**(1988), 616.  
[40] J. Q. Huang et al., *Modern Phys. Lett. B*, **3**(1989), 41.  
[41] J. K. Liang et al., *J. Phys. D*, **21**(1988), 1031.  
[42] J. K. Liang et al., *Physica Status Solidi (a)*, **110** (1988), 55.  
[43] J. K. Liang et al., *Z. Phys. B*, **73**(1988), 9.  
[44] 梁敬魁等,物理学报, **38**(1989),264.  
[45] X. R. Sugise and H. Ihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), 334.  
[46] J. K. Liang et al., *Physica Status Solidi (a)*, **114** (1989).  
[47] J. K. Liang et al., *Solid State Commun.*, **70**(1989), 661.  
[48] J. K. Liang et al., *Z. Phys. B*, (1989).  
[49] R. J. Cava et al., *Nature*, **36**(1988), 211.  
[50] K. K. Fung et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 5028.