

氧化物高温超导体结构比较

储 晔 陈立泉¹⁾

(中国科学院物理研究所)

摘 要

本文总结了不同体系的氧化物高温超导体的晶胞结构及所对应的超导转变温度;讨论了各类不同超导相的结构特点,特别对这些超导相结构中 Cu-O 平面的构造情况进行了分类对比;讨论了样品中不完整性及对超导电性的影响。

氧化物高温超导体系 La-Ba-Cu-O^[1] 和 Y-Ba-Cu-O^[2,3] 的发现在世界范围内掀起了探索高温超导体系的研究热潮。在短短的一年多时间里已相继发现了四个高温超导体系^[1-8],共几十种不同的超导相^[9-13]。超导临界温度也以最初的 30K (La_{2-x}Ba_xCuO₄) 提高到 120—125 K (Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₇)。目前探索新的超导体系的研究仍在不断深入,有必要对迄今已发现的高温超导体的结构作一总结对比,以使人们了解结构与性能的关系,从而为寻找新体系以及最终认识高温超导的本质提供帮助。

一、氧化物高温超导体的结构

从结构上来看,已被发现的含 Cu 氧化物高温超导体可以分为三类:第一类是以 La₂CuO₄ 为代表的 K₂NiF₄ 型结构,它包括少量二价元素 Ba, Sr, Ca, 代替 La 所形成的化合物 La_{2-x}M_xCuO₄, 其中 M 代表 Ba, Sr, Ca。第二类是以 YBa₂Cu₃O_{7-x} 为代表的畸变的钙钛矿型结构,它包括三价元素 La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 完全地、部分地甚至是混合替代 Y 所形成的化合物,以及 Ba, La 互代的固溶体化合物 La_{1-x}Y_xBaCu₂O₇ 等。第三类化合物就是最近在 Tl 系和 Bi 系中发现的若干高温超导体。这三类在结构上既有相同之处,又有各自的特点。

1. La₂CuO₄ 及衍生的相关结构

La₂CuO₄ 是以钙钛矿结构通过 CuO₄ 顶角共联衍变而来的^[14],其特点是具有准二维结构

特征。图 1 给出了它的结构示意图。由于 Jahn-Teller 畸变,所以二价铜离子 (Cu²⁺) 是四方拉长的,在它的周围有四个短的 Cu-O 键在同一平面内,另外两个长的 Cu-O 键沿 c 轴

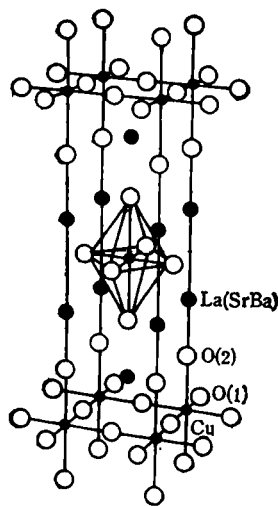


图 1 La₂CuO₄ 及 La_{2-x}M_xCuO₄ 的结构示意图

方向(垂直于 Cu-O 平面方向)。La₂CuO₄ 在 500K 有一相变,随着温度的降低由四方结构变为正交结构。值得注意的是,尽管 Nd, Pr 的离子半径与 La 的差不多,但 Nd₂CuO₄ 和 Pr₂CuO₄ 在室温下却是四方结构^[15],且与 La₂CuO₄ 的四方结构完全不一样。

二价元素 M 代表 Sr, Ba, Ca 部分地替代 La 后,可以稳定 La_{2-x}M_xCuO₄ (x > 0.05) 的

1) 中国高等科学技术中心凝聚态与辐射物理分中心特别成员。

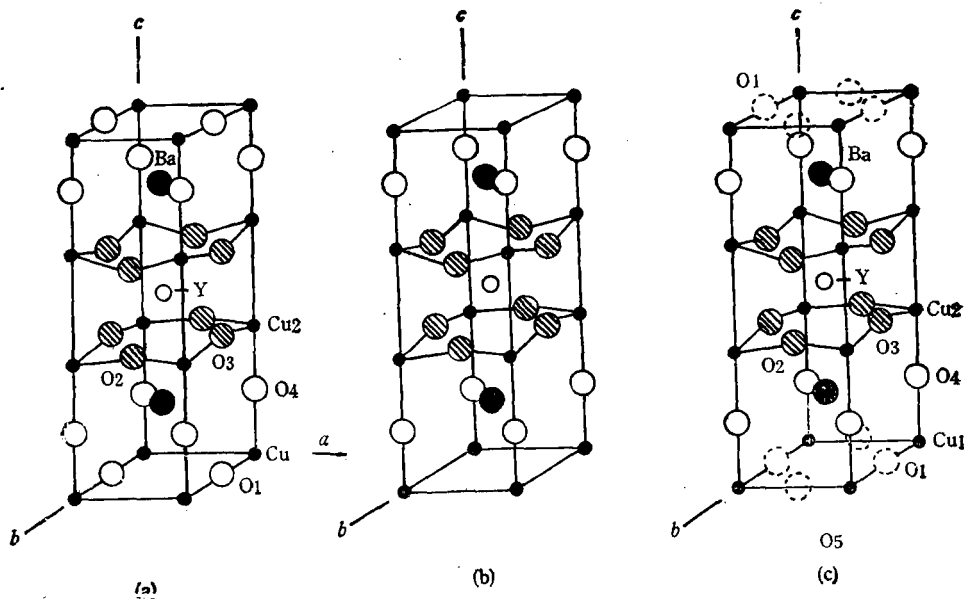


图2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 结构示意图
(a) $\delta = 0$; (b) $\delta = 1$; (c) $\delta = 0-1$

四方结构至室温,但是在 180K 以下它们却又都相变成正交结构。这些化合物具有类似于 La_2CuO_4 中的 CuO_4 四面体投影,仍具有准二维特征。替代 La 的 M 原子随机地占据 La 的点阵位置。

我们注意到纯的 La_2CuO_4 是不超导的,但是当出现 La 过量或氧缺位时,它就在 20—30K 的温度范围内显示出超导电性,其具体转变温度与 La 过量以及氧缺位的程度有关。 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 也是超导的,转变温度在 20—50K 之间,取决于具体的 M 和 x 值。实际上这些化合物可视为上述 La_2CuO_4 的一种特殊的缺陷态。

当以稀土元素 Pr, Nd, Cd 和 En 部分地替代(大于 10%) $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 中的 La 时,超导转变温度 T_c 有所降低。人们发现,当以 Ni 部分替代 Cu 之后也有 T_c 降低现象。

2. YBCO 及其相关化合物

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 是由三个钙钛矿单元堆积而成^[16],它具有两个相近的结构。当 $\delta = 0$ 时,是正交结构,在这个结构中 2/3 的 Cu 离子周围有四个氧原子从而形成了 CuO_4 平面团,而 1/3 的 Cu 离子形成一维链。图 2(a) 给出了该结构的示意图,顶角相连的 CuO_4 原子团形成了

一个二维的 $a-b$ 平面,而一维的 Cu-O 链仅存在于平行于 b 的方向。这种结构的正交性是由于 Cu-O 链引起的。所有的 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 氧化物(Ln 代表 La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)都具有与此几乎相同的结构,只是正交畸变的程度有所不同。另外,当 La 与 Ba 在一定的成分范围内形成固溶体后也具有类似结构,只是这时的正交畸变特别小。

在四方结构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, $\delta = 1$ ^[17], Cu-O 链完全消失,如图 2(b) 中氧只占据钙钛矿中 2/3 的负离子位置,并且完全有序,从而使 1/3 的 Cu 离子形成 2 配位,而 2/3 的 Cu 离子形成 5 配位。当 δ 在 1 与 0 之间时,实际上晶体结构是一个从正交到四方的渐变过程[见图 2(c)],随着氧含量而变化的晶胞参数如图 3 所示^[17]。由图 3 可见,当 δ 大于 0.6 时,晶体就完全变成了四方结构,而 $\delta = 0.6$ 大约相当于 600°C 时的值。

有意思的是, YBCO 的超导电性是跟氧的含量有密切关系的。当 $0 < \delta < 0.2$ 时,其 T_c 为 90K; 当 $0.2 < \delta < 0.6$ 时,其 T_c 为 60K; 而当 $\delta > 0.6$ 时,晶体就变成了半导体。最近的研究表明在 YBCO 中,由于氧空位的有序不

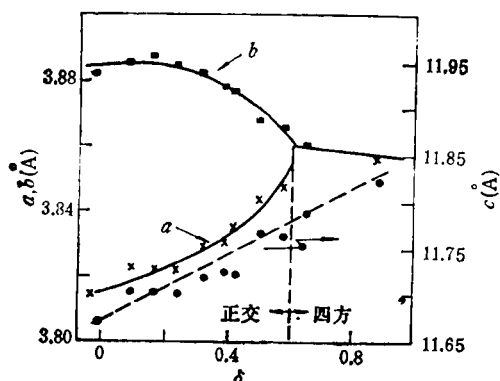


图3 YBCO 氧含量与晶胞参数的关系^[17]

同可以形成一系列的亚稳相^[18]。

3. Bi 体系和 Tl 体系的超导相

目前,已发现在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系中有三个超导相^[10,19], 它们的化学成分分别为: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. 对应于这三个超导相的晶胞参数 a, b 相近, 只是 c 分别为 24.5 \AA , 30.8 \AA 和 36.7 \AA . 在 Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系中也同样存在着类似的三个超导相^[9,11,12,13], 不过它们的化学式分别是: $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (为方便起见, 下文就将这三个相分别称为 2201, 2212 和 2223 相). 这类超导相的结构特点是: 结构中的 Cu-O 面被 Bi_2O_7 或 Tl_2O_7 双层隔开, 同一体系不同相的结构差异仅在于相互靠近的 Cu-O 面数目. Tl 体系的这三个超导体的结构示意图如图 4(a)-(c) 所示, 值得指出的是, Bi 体系中的三个超导相与 Tl 体系的这三个超导相虽然在成分比和结构框架上完全一样, 但由于在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系的超导相结构存在着更强的一维无公度调制, 这种调制的出现使得晶体结构的整体对称性降低, 同时也使得其 T_c 相对于 Tl 体系各相降低了许多. 例如在 Tl 体系中, 2201, 2212, 和 2223 相的 T_c 分别为 80K, 90—110K 和 120K; 而 Bi 体系中, 对应的这三相的 T_c 仅分别为 20K, 35K 和 110K.

在 Tl 体系中, 除了已发现上述的三个超导相之外, 还发现了另外三个新相, 它们是: 1201, 1212 和 1223. 其中 1223 相也是超导体, 它的

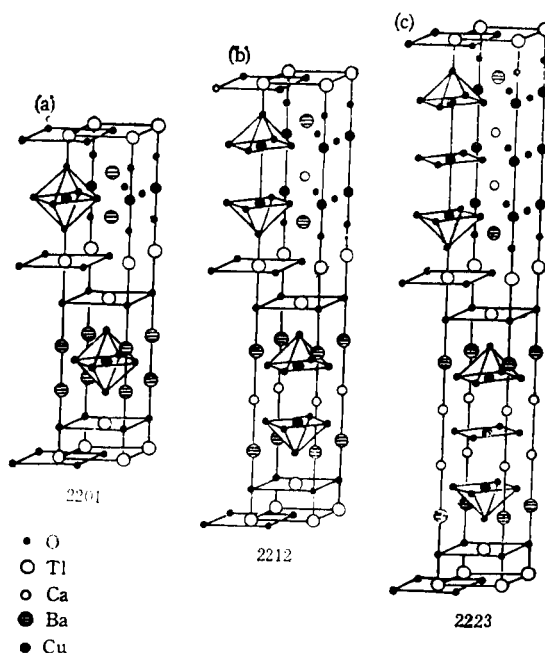


图4 Tl 体系中 2201, 2212 和 2223 的结构示意图^[11,13]

T_c 为 110K, 1201 和 1212 这两个相的超导性有待进一步确认. 这三个相的结构特点是 Cu-O 平面被 Tl-O 单层隔开, 实际上相当于 2201,

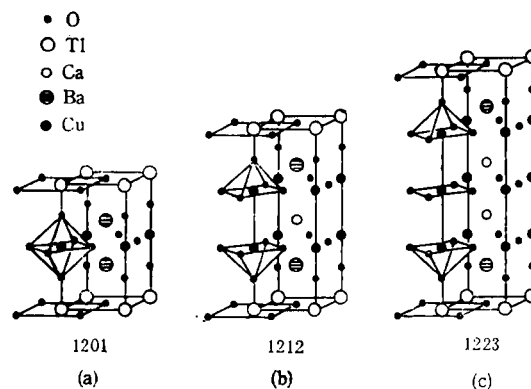


图5 Tl 体系中 1201, 1212, 1223 的结构示意图

2212 和 2223 结构中以 Tl-O 平面之间所截的中间部分, 见图 5(a), (b), (c). 最近又有人制备了 1234 相, 它在结构上比 1223 又分别增加了一层 Ca 和一层 Cu 原子. c 轴方向的晶胞参数相对增加了 3 \AA 左右.

二、氧化物高温超导体的结构比较

表 1 列出了各类氧化物超导体的 T_c 以及结构特征。从总体上看,所有这些超导体的结构都具有准二维性,而这种准二维性又是通过结构中的 Cu-O 平面表现出来的。另一方面,许多物理实验结果表明,这些超导体的性能具有各向异性,即沿着 Cu-O 平面方向的超导输运特性比垂直于这方向的要强得多。因此,普遍地认为高温超导是由结构中的 Cu-O 层所决定的。然而对不同的超导相,其结构中 Cu-O 层的状态有所不同,所对应的超导转变温度也差别很大。结构与超导温度的真正关系目前尚不清楚。不过有二点值得注意:一是结构中相对靠近的 Cu-O 层数越多, T_c 越高;二是这些 Cu-O 面之间的距离越靠近, T_c 就越高。这两点都可能导至增加 Cu-O 层之间的耦合,提高超导体的载流子密度。不过,最近有人制备了具有四层相邻 Cu-O 面的 $TlBa_2Ca_3Cu_4O_y$ 化合物,其超导温度不但没有想象的那么高,反而比 1223 结构的还低。这表明 Cu-O 层的多少是否并不是决定 T_c 的因素,或者是样品本身的其它缺陷影响了 T_c , 仍需作进一步确证。

三、结构缺陷与材料的不完整性

在研究超导体的性质时,很自然地希望样品是非常完美的,真正能够反应它的本质。但是,在实际上由于制备工艺和其它因素,所得样品往往不是完全理想的,因此必须考虑到样品中的不完整因素对性能的影响,以下将简单讨论超导体晶粒内部的结构缺陷以及晶粒之间的连接问题。

1. 结构缺陷

在氧化物高温超导体中已观察到许多种结构缺陷,其中最为突出的是 YBCO 中的孪晶,它的形成原因是:由于 YBCO 从四方向正交相变过程中,晶格的畸变产生大的应力,而应力的释放是通过生成孪晶而形成的。人们认为,这种孪晶缺陷是在超导状态起到对磁通钉扎作用,使得 YBCO 这种 II 类超导体有较高的临

界电流密度(薄膜)。

在 Bi 体系中和 Tl 体系中都存在着交生现象^[20,21],也就是不同的相相互交替生长,图 6 给出了 Bi-体系显示交生结构的高分辨象^[21]。可以看出,有 $c=30.7 \text{ \AA}$ 的 2212 相和 $c=36.8 \text{ \AA}$ 的 2223 相交互生长在同一晶粒上。同样,还有 $c=24.5 \text{ \AA}$ 的 2201 相与 $c=30.7$ 的 2212 相的交生。在 Tl 体系超导晶粒中也观察到完全类似的现象^[20]。

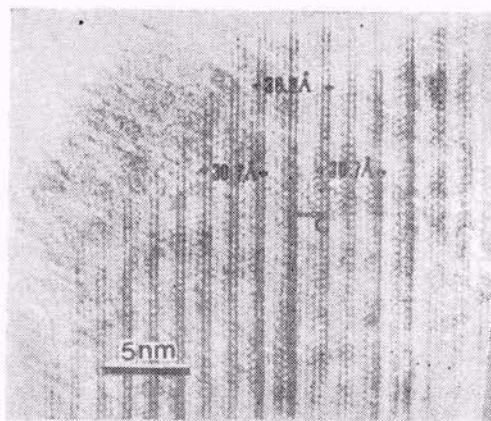


图 6 BSCCO 交生的高分辨电子显微相

由于这两个体系内的超导相都是层状化合物,它们在结构上的差异仅在于 Cu-O 层的数目。在固相反应制备样品过程中,如果成分和温度控制不当,这种交生现象很难避免。交互生长的最大害处在于它破坏了样品的单相性,从而使得基础研究很难深入。同样,在实际应用中,高 T_c 相中类杂的低 T_c 相必然会极大地影响其性能。因此必须寻找改进制备方法以获得真正的单相样品。

2. 体材料中晶粒的表面间界与晶粒之间的连接

前面已经指出过,体材料大多采用固态反应制备而成。由于固态反应本身所依靠的是原子(或离子)在高温下通过热扩散运动到晶核而逐渐成长为晶粒,因此要实现完全反应需要很长时间。然而,实际的样品制备时间总是有限的,同时固态原料的混合也不可能是完全均匀的,这样晶粒的表面层将会是非理想配比的,也有可能是未形成结构的非晶材料。这种情况在 YBCO 中最为突出。从成分上看,已发现 YBCO

表 1 氧化物高温超导体结构特征对比

结构类型 结构特征	K ₂ NiF ₄		ABO ₃		Bi 体系			Tl 体系					
	La ₂ CuO ₄		YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}		Bi: Sr: Ca: Cu			Tl: Ba: Ca: Cu					
	O 缺位	Be, Sr, Ca 掺杂	0~0.2	0.2~0.5	2201	2212	2223	2201	2212	2223	1201	1212	1223
T _c (K)	20~40	20~50	93±2	~60	10~20	~85	110	~80	90~110	125	20	80	105
超导零电阻温度				半导体									
结构空间群	I ₄ /mmm	I ₄ /mmm	I'mmm	P ₄ /mmm		I'mmm(B) P ₄ mm(A)			I ₄ /mmm	I ₄ /mmm	P ₄ /mmm	P ₄ /mmm	P ₄ /mmm
(300K) 晶胞参数(Å)	a = 3.88 c = 13.1	a = 3.85 c = 13.2	a = 3.82 b = 3.89 c = 11.67	3.82~3.85 11.67~11.71	a = 5.41 b = 5.42 c = 24.4	a = 5.41 b = 5.42 c = 30.8	a = 5.41 b = 5.44 c = 37.1	a = 3.866 c = 23.9	a = 3.86 c = 29.4	a = 3.85 c = 35.9	a = 3.87 c = 9.69	a = 3.85 c = 12.73	a = 3.84 c = 15.87
Cu-O 面类型 (A, B, C)*	C	C	B	B	C	B	A+B	C	B	A+B	C	B	A+B
是否存在 Cu-O 链	X	X	√	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cu-O 面内的 Cu-O 键长(Å)	~1.90	~1.90	1.929 1.960	~1.96		~1.90		1.933	1.928	1.926			
Cu-O 面之间的平均最近距离(Å)	6.55	6.6	4.4	4.4	12.2	3.3 + δ	3.2 + δ	11.95	3.3	3.2	9.9	~3.3	3.2
Cu-O 平面是否弯曲	X	X	√	√	√	√	√	X	√	X	√	√	√
是否存在结构调制	X	X	X	X	√	√	√	√	√	√	√	√	√
是否存在孪晶(T)或交生现象(IG)	X	X	T	(T)	IG	IG	IG	IG	IG	IG			

* A, B, C 分别为四,五,六配位的 Cu-O 面。

晶粒内部是理想配比的 123 结构,而在表面层成分却处处都不一样。另外,如前面所指出的, YBCO 还有一个氧的含量问题。氧富集的相是超导体,而富氧是在晶体冷却退火过程中吸入的,因此从晶粒表面的深度方向来看,氧含量有一梯度分布,越深入晶粒内部,氧含量越低,因此晶粒内部核心的超导性就不会很好,而表面层由于没有形成结构,也是不超导的,只有表面以下的中间层才是结构和含氧量都达到要求的超导体。表面层可能是如上所述的没有反应完全的材料,也有可能是 YBCO 与外界气氛反应的生成物。所以,实际晶粒之间是由不超导的成分分隔开,呈现出弱连接的特征。这种弱连接是体材料低临界电流密度的原因。这一点最近 IBM 公司的 Chaudhari 等人在实验得到了证实^[22],他们在多晶 SrTiO₃ 衬底上生长了由大晶粒组成的 YBCO 超导薄膜,通过直接测量发现,穿过晶粒间界的 T_c 比不穿过晶界的小得多,而且单个弱连接的晶界就能作为一个直流 SQUIDS 的组成部分。

Bi 体系和 Tl 体系的晶粒之间也存在着弱连接问题。氧的多少也同样对它们高温超导相的性能有影响。另外,在 Bi 体系中原子有序度也同样影响到 T_c 。

- [1] J. G. Bednortz and K. A. Müller, *Z. Physik B*, **64** (1986), 189.
- [2] 赵忠贤等,科学通报,**32**(1987),661.
- [3] M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 908.
- [4] C. Michel et al., *Z. Physik B*, **65**(1987), 421.
- [5] H. Maeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L209.
- [6] 赵忠贤等,科学通报,**33**(1988),817.
- [7] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature*, **332**(1988), 55; 138.
- [8] Z. X. Zhao et al., *Modern Phys Lett. B*, **2**(1988), 479.
- [9] Z. H. Mai et al., *Supercond. Sci. Tech.*, **1**(1988), 94.
- [10] Z. Y. Ran et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 699; X. Chu et al., *ibid*, **2**(1988), 985.
- [11] C. C. Toradi et al., *Science*, **240**(1988), 631.
- [12] 梁敬魁等,中国科学,**34**(1989),32.
- [13] R. Beyers et al., *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 432.
- [14] H. H. Wang et al., *Inorg. Chem.*, **26**(1987), 1190, 1474; P. Day et al., *J. Phys. C.*, **20**(1987), 1429.
- [15] P. Lianguly et al., *Solid State Comm.*, **62**(1987), 807.
- [16] P. M. Grant et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 8778; T. Siegrist et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 7137; R. Beyers et al., *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 1918; M. A. Beno et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987), 57.
- [17] P. Borchet et al., *Nature*, **327**(1987), 687; J. D. Jorghensen et al., *Phys. Rev. B*, **35**(1987), 7915; R. J. Cava et al., *Nature*, **329**(1987), 423.
- [18] A. G. Khachaturgan and S. W. Morris, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 237.
- [19] Zandbergen et al., *Nature*, **332**(1988), 620.
- [20] K. K. Feng et al., *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 5028.
- [21] J. Q. Li et al., *Modern Phys. Lett. B*, **2**(1988), 1085.
- [22] P. Chaudhari et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1653; D. Dimos et al., *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 219.

中国物理学会活动简讯

一、中国物理学会及其所属 21 个分科学会专业委员会在 1988 年召开了 50 余个学术会议,其中有五个国际会议。各地方物理学会的学术活动亦有 100 余项。频繁而活跃的学术活动起到了开展学术交流,互通信息,加强友谊的作用。

二、1989 年 3 月上旬召开了中国物理学会第四届第二次全体理事会,主要议程有:

1. 两年来学会工作报告及今后工作意见;
2. 召开建国四十周年物理学各分支学科进展学术报告会,由各分支学科学会、专业委员会作建国四十周年国内外(以国内为主)物理学进展的学术报告和大、中学物理教学现状的报告。
3. 颁发胡刚复、饶毓泰、叶企孙、吴有训物理奖大会。

三、国际纯粹与应用物理联合会(IUPAP)执行委

员会于 1988 年 11 月 17 日至 18 日在北京召开,与会执委成员 8 人。会议期间参观了中国科学院物理研究所、中国科学院高能物理研究所、北京大学等单位,扩大了我国物理学工作者与该组织成员的联系与交流。

四、赫兹的实验在人类历史上首次用人工方法产生了电磁波,证实了理论预计的电磁波的存在,证明了电磁波与光之间的同一性。值此赫兹发现电磁波 100 周年之际,世界各地科学家、工程师们都纷纷集会或作学术报告,中国物理学会与十多个兄弟学会也联合起来于 1988 年 9 月 17 日举行了纪念大会。会议收到论文 11 篇。

五、1988 年,已陆续发放了近二万个中国物理学会会员证及 200 余个北京科学学会出入证,加强了会员之间的联系,方便会员的日常工作。

(程义慧)