

- [10] H. Sasada, *J. Chem. Phys.*, **88**(1988),767.
 [11] M. Kroll et al., *Appl. Phys. Lett.*, **51**(1987),1465.
 [12] C. Fabre et al., *J. Phys. B*, **17**(1984),3217.
 [13] K. Sakurai and N. Yamada, *Opt. Lett.*, **14**(1989), 233.
 [14] G. M. Tino et al., *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2999.
 [15] B. Scheumann et al., CLEO/IQEC'90, Paper QThI9.
 [16] L. R. Hunter et al., *Phys. Rev. A*, **44**(1991),6140.
 [17] D. Sesko et al., *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**(1988),1225.
 [18] D. Sesko and C. E. Wieman, *Opt. Lett.*, **14**(1989), 269.

无限层结构的高 T_c 氧化物超导体

王劲松 张其瑞

(浙江大学物理系,杭州 310027)

综述了无限层结构的高 T_c 氧化物超导体的发现及其研究进展.着重介绍了空穴型和电子型的块体及薄膜等不同样品的合成技术与物性.最后强调指出,无限层结构为高温超导体机理和材料的研究提供了理想的模型系统.

自1986年发现 La-Ba-Cu-O 的高温超导电性以来,这类新型的高 T_c 氧化物超导体的总数已达70多种,其最高 T_c 为127K.尽管人们对其晶体结构、电子结构以及超导态和正常态特性等已有较深入的认识,但就高温超导机理而言,至今仍未得到满意的解释.究其原因,这主要是由于这类超导体本身具有许多新的特点,例如组成和结构上的复杂性以及它们对性能极为敏感等.这种状况也极大地影响着高温超导体实际应用的发展.

一般而言,在高 T_c 铜氧化合物的晶体结构中,按性质和作用可划分为四种层状单元,即阳离子层、电荷转移层、载流子库层和导电层.以 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 为例,它们分别对应于 Y 层、BaO 层、CuO 链层和 CuO_2 平面层.化学掺杂或改变氧含量主要是在载流子层进行.电荷转移层位于载流子层与 CuO_2 层之间,是电荷转移的“桥梁”.阳离子层位于 CuO_2 平面层之间,仅在结构单元胞中 CuO_2 平面数 ≥ 2 的体系中才存在.阳离子层也可进行化学掺杂. CuO_2 平面层是产生超导电性的“舞台”,只要这一层上的迁移载流子浓度合适,体系必然存在超导电性.根据上述分析,对铜氧化物超导体而言,最简单的组分和结构应由 CuO_2 平面层和阳离子层构成,如图1

所示.这种结构即所谓无限层结构(infinite layer structure),化学式为 ACuO_2 ,A 为 Ca, Sr 或 Ba.实际上,早在70年代,人们^[1,2]就已合成了 SrCuO_2 和 BaCuO_2 ,但它们均不具有无限层结构. SrCuO_2 为 $a \times b \times c = 3.58 \times 16.3 \times 3.91 \text{ \AA}^3$ 的复杂正交结构, BaCuO_2 为 $a = 18.3 \text{ \AA}$ 的复杂立方相结构,它们属于 ACuO_2 的同分异构体.这些结构与图1中无限层结构的最重要区别就是完全没有 CuO_2 平面,这自然也就谈不上产生超导电性.

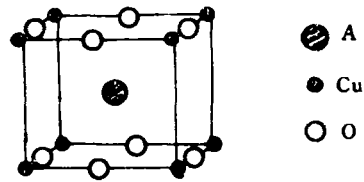


图1 无限层结构 ACuO_2 示意图

1988年, Siegrist 等^[3]首先合成了具有无限层结构的 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$. 采用的是常压下的固态反应法.他们未观测到超导电性.1989年, Vaknin 等^[4]以类似的常压固相反应法合成了无限层结构的 $\text{Ca}_{0.83}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$. 中子衍射结果给出其晶格为四方相 ($a = 3.86 \text{ \AA}$, $c = 3.20 \text{ \AA}$), 且体系具有三维反铁磁性, $T_N = 537\text{K}$, 每个 Cu 原子的平均有效磁矩为 $0.51\mu_B$. 众所周知,氧化物超导体都是在反铁磁的原型相(parent)中引

入载流子而得到的.反铁磁的无限层结构是否也能作为这样的原型相?是引入空穴还是引入电子更为有效?要解决这些问题可以从铜氧化物超导体的有关经验规律中寻找线索. Tokura^[5]总结出这样的关系:晶体结构中CuO₂平面上的Cu—O键长 $\lesssim 1.93 \text{ \AA}$ 时,体系是空穴型超导体;Cu—O键长 $\gtrsim 1.95 \text{ \AA}$ 时,体系是电子型超导体.Cu—O键长近似为晶格参数 a 的一半.无限层结构的Ca_{1-x}Sr_xCuO₂的 $a = 3.86 \text{ \AA}$,Cu—O键长恰处于空穴型超导体特征值的边缘.

Takano等^[6]率先合成了无限层结构的超导体(BaSr)-Cu-O.他们的思路是用高温、高压的手段来改变键长.具体制备过程是:BaCO₃, SrCO₃和CuO粉末在850—950℃先进行固相反应,得到的产物并没有无限层结构,然后将这些反应物用金密封起来,在900—1200℃高温和3—6GPa高压下烧结,最后得到的样品即含有无限层结构.电阻和磁化率测量可观察到60—100K之间的超导起始转变温度.该小组^[7]进一步分离出超导相是无限层结构的Sr_{1-x}CuO₂.粉末X射线衍射给出 $a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 3.5 \text{ \AA}$.他们认为,该体系的超导电性是由Sr缺位引入的空穴掺杂所致.图2是名义组分为Sr_{0.875}CuO₂的样品的电阻和磁化率的温度关系曲线.从 R 与 T 的关系曲线,可得到中点转变温度 $T_c^{\text{mid}} = 90\text{K}$.

Smith等^[8]以元素替代的方法最先制备出电子型的无限层结构超导体.他们认为, $a = 3.925 \text{ \AA}$ 的无限层结构SrCuO₂更适合于进行电子掺杂,于是用+3价的Nd和Pr部分替代+2价的Sr,将常压烧结的Sr_{1-x}Ln_xCuO₂ ($0 \leq x \leq 0.16$, Ln = Nd, Pr)压片在1000℃、2.5GPa下退火半小时,冷却到室温再撤去高压.这样得到的样品经X射线衍射分析,90%以上是无限层结构.对Sr_{1-x}Nd_xCuO₂一组样品,其晶格参数 a 由 $x = 0$ 的 3.925 \AA 增加到 $x = 0.16$ 的 3.945 \AA .图3为超导电性最好的Sr_{0.86}Nd_{0.14}CuO₂的磁化强度和电阻率的温度关系曲线,其超导起始转变温度 $T_c^{\text{onset}} = 40\text{K}$.掺Pr的样品结果与Nd的

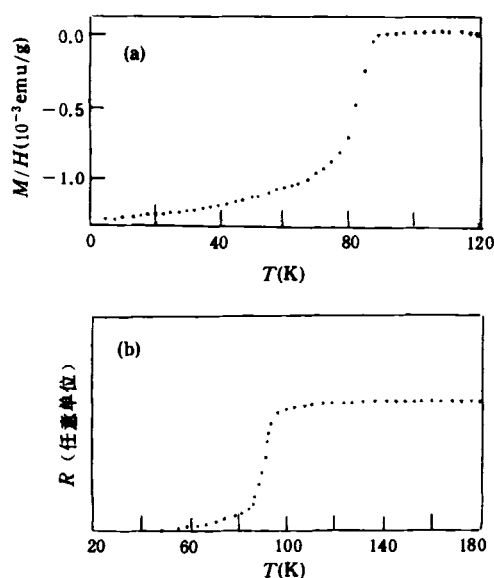


图2 Sr_{1-x}CuO₂($x = 1/8$)的超导转变曲线
(a)磁化率;(b)电阻

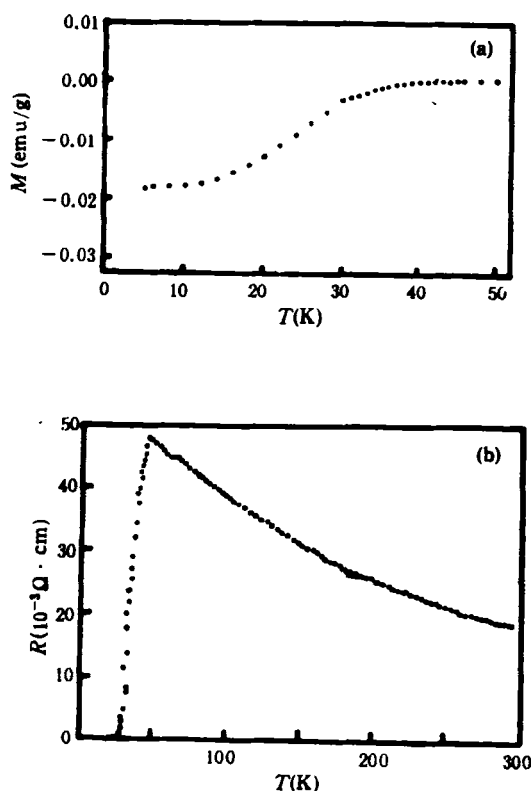


图3 Sr_{0.86}Nd_{0.14}CuO₂的超导转变
(a)磁化强度($H = 10 \text{ Oe}$);(b)电阻率

类似,在这之后 Er 等^[9]也用高温、高压方法得到 $T_c^{\text{onset}} = 42\text{K}$ 的 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 无限层化合物,其最高零电阻温度 $T_{c0} = 30\text{K}$ ($x = 0.10$). 他们测得样品 77K 以上,霍尔系数是正的,但热电势率是负的,这些输运现象与已确认为电子型的 T' 结构 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ 等很相似.

迄今为止,多晶块体的无限层结构超导体只能在高温、高压下合成,其单相性也不够好,就其层状结构的特征而言,采取外延生长是制备高品质薄膜的有效途径. Li Xiaomin 等^[16]已用分子束外延技术成功地获得了 SrCuO_2 超导薄膜. 具体工艺是在 NO_2 气氛中,以 SrTiO_3 (100) 为衬底,衬底温度为 $570-640^\circ\text{C}$,用 ArF 准分子激光束交替照射 Ca, Sr 和烧结 CuO 三个靶,在原子层水平进行堆积 (atomic layer stacking),整个过程用 RHEED 作原位检测. 实验中发现 SrTiO_3 最外表面的 SrO 层是不完整的,在先淀积单层的 SrO 后,方可达到表面原子尺度的平整,经这种特殊修补的表面方可如愿地外延生长无限层结构. 采用这种原子层堆积的高技术,可以生长出 $0 \leq x \leq 1$ 整个范围内的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ 无限层结构薄膜,而采用同时淀积 Ca, Sr 和 CuO 的方法,最多只能获得 $x = 0.2$ 的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ 无限层结构,这充分显示

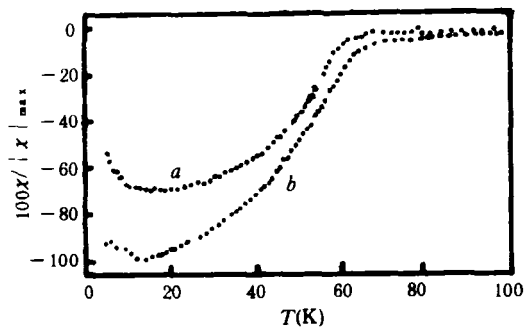


图4 SrCuO_2 薄膜的磁化率与温度关系
曲线 a 是在磁场中冷却的条件下测得的;曲线 b 是在零场冷却的条件下测得的

出高技术材料合成领域中的重要性. 超导电性是在 SrCuO_2 薄膜中观察到的. 由图 4 可明显看到 65K 下的抗磁信号,样品的电阻率在此温度也急剧下降,但尚未达到零电阻. 由于是在强氧化性气氛 NO_2 中淀积,作者认为是空穴型掺物理

杂,由多余的氧提供载流子,因 Sr^{2+} 通常为 12 个配位氧,而在无限层结构中 A 位仅有 8 个配位氧.

Adachi^[11] 等用射频溅射法制备出无限层结构的电子型超导薄膜 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_y$. 为作电子掺杂,只用了纯 Ar 气氛,靶材是烧结体,衬底材料仍是 SrTiO_3 (100),衬底温度 $500-600^\circ\text{C}$. 超导性能最好的是 $\text{Sr}_{0.88}\text{Nd}_{0.12}\text{CuO}_y$ 薄膜,其 $T_c^{\text{onset}} = 16\text{K}$. 实验中发现真空退火有效地改善了超导电性,而在氧气中退火则破坏超导电性,这也是该体系属于电子型超导体的一个辅证.

日本最新报道,在外延生长了 200 层的无限层 Sr-Cu-O 中发现了 170K 的超导转变,这一结果一旦确认,就把 T_c 的最高记录提高了 40K,这无疑会给高温超导研究注入新的活力.

无限层结构高温超导体在组成与结构上的简单性,使得它对基础和应用研究都极富魅力. 作为物理上的理想模型系统,可以避免在其他所有氧化物超导体中,因 CuO_2 层镶嵌于不同性质的其他结构单元之间而带来的复杂性. 在这个体系中既无载流子库层,又无电荷转移层,各 CuO_2 平面层之间完全等价,这有利于研究 CuO_2 平面本身的特性;因为 CuO_2 平面间距短 ($c \approx 3.4 \text{ \AA}$, $c < a$),各向异性小,可研究 CuO_2 层数、层间耦合与超导电性的关系;它通过掺杂,既可形成电子型超导体,也可形成空穴型超导体,是研究掺杂特性的基本出发点. 所有这些特点都表明无限层结构对高 T_c 的机理研究十分理想,而且便于直接检验各种理论模型的正确性. 此外它的简单性对研究磁通结构、磁通运动等第二类超导体性质更为便利. 从应用的观点看,不要说 170K 的 T_c ,即使 T_c 在 100K 附近也具有很大的吸引力.

目前关于 ACuO_2 超导体的工作方兴未艾,很多方面有待研究. 首先应是合成单相多晶样品,特别是要对获得高品质的单晶和外延薄膜进行深入的物性研究. 通过部分的元素替代或其他手段来提高 T_c 也极其重要, T_c 突破的意义不言而喻. 再就是探索常压下大块样品的制

备技术,发展其实际应用.总之,简单而完美的无限层结构超导体的出现,必将大大推动高温超导研究向纵深发展,高温超导体的内禀特性将在这个系统中露出庐山真面目.

[1] Chr. L. Teske and Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**(1970),234.
[2] R. Kipka and Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.*, **32B**(1977),121.
[3] T. Siegrist et al., *Nature*, **334**(1988),231.

[4] D. Vaknin et al., *Phys. Rev. B*, **39**(1989),9122.
[5] Y. Tokura, *Physica C*, **185-189**(1991),174.
[6] M. Takano et al., *Physica C*, **176**(1991),441.
[7] M. Takano, *Kotabuturi (Solid State Physics)* **25**(1992),251.
[8] M. G. Smith et al., *Nature*, **351**(1991),549.
[9] G. Er et al., *Physica C*, **181**(1991),206; *Physica C*, **196**(1992),271.
[10] X. M. Li et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L220.
[11] H. Adachi et al., *Physica C*, **196**(1992),14.

超导磁体的应用

林良真

(中国科学院电工研究所,北京 100080)

超导磁体目前已获得广泛应用,它与常规磁体相比有许多特点,例如可以在大空间产生高磁场而只消耗很少的电能,它可以在更高的电流密度下运行,从而使线圈体积小,重量轻,并可能产生更高的磁场梯度,等等.文章综合介绍了超导磁体主要的应用.

1911年,荷兰物理学家 Onnes 观察到水银在4K 下出现超导现象,随后又发现铅、锡等元素也属超导物质.但是这些元素的超导状态极易受磁场的影响而破坏,例如铅在550Gs 的磁场下就会失去超导状态,因此无法用它们绕制磁体.直到60年代发现铌锆等合金材料具有超导性后,实用超导磁体才得以实现.但是,早期的超导磁体容易受到一些因素(如力、热等)的影响而转变为正常态,从而使磁体损坏;尤其是对大型超导磁体,由于储能增加,当磁体失去超导态后极易将磁体烧损,加上冷却磁体的液氮不易获得且又比较昂贵,因此它的实际应用受到限制.随着超导及低温技术的发展,在解决和采用一系列磁体稳定性和保护措施后,目前超导磁体的性能已有明显的提高,有的已开始形成产品走向市场^[1].

超导技术的发展无疑给电工等技术带来质的飞跃,许多过去无法实现的电工装备由于采用超导技术而成为现实或即将成为现实.如它可在常规磁体所不能达到的大空间内产生强磁

场而几乎不消耗电能,从而为一些高技术如核聚变、磁流体发电等实际应用创造了有利条件.另外,目前的常规装备如采用超导技术,不仅将大大改善其性能,而且还可极大地节省电能.

当前超导技术最活跃的领域还是科学实验和科学仪器等高技术领域.早在60年代末,美国阿贡实验室就为其高能物理实验用的气泡室建造了一个直径为4.78m,磁场达1.8T 的超导磁体.随后,美国费米实验室的 Tevatron 加速器和德国汉堡同步加速器中心的 HERA 质子-电子对撞机又成功地采用超导磁体作为其聚焦和偏转磁体,超导磁体数量均达上千个.目前美国和欧洲已开始建造更大型的超导加速器,如美国的超级超导对撞机(SSC),在其87km 长的环上,将采用上万个各种超导磁体,其规模将是空前的.另外,在医疗诊断方面,目前采用超导磁体的磁共振成像装置已成为世界上最受欢迎的临床诊断设备之一,在全世界医院中使用的磁共振成像装置已达数千台.此外,超导核磁共振谱仪等科学仪器也已成为商品并获广泛应用.