

n_x 代表空间位置指标, 光束沿 y 方向分成四股; 同时四色光沿 x 方向分离并聚焦到预定位置上。应用杨-顾算法成功地实现了这一设计, 给出了满意的结果。总之, 推广的杨-顾算法开拓了一般光学变换系统中衍射光学元件设计新途径^[34,35]。

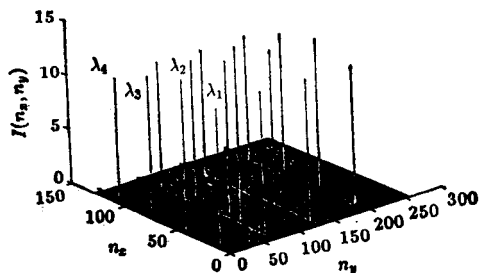


图7 二维情形下, 总的输出强度的空间分布

[1] Special issue for Diffractive Optics, *Appl. Opt.*, **32**-14(1993).
 [2] Special issue for Diffractive Optics, *J. Modern Optics*, **40**-4(1993).
 [3] J. Cordingley, *Appl. Opt.*, **32**(1993), 2538.
 [4] W. B. Veldkamp and C. J. Kastner, *Appl. Opt.*, **21**(1982), 345.
 [5] V. V. Wong and G. J. Swanson, *Appl. Opt.*, **32**(1993), 2502.
 [6] N. Streibl, *J. Modern Opt.*, **36**(1989), 1559.
 [7] M. T. Gale et al., *Appl. Opt.*, **32**(1993), 2526.
 [8] P. Ehbets et al., *J. Modern Opt.*, **40**(1993), 637.
 [9] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, London, (1980).
 [10] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am.*, **72**(1982), 1385.
 [11] M. G. Moharam, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum.*

Eng., ed. I. Cindrich, **883**(1988), 8.
 [12] A. Varasa et al., *Opt. Commun.*, **81**(1991), 337.
 [13] M. Cadilhac, *Opt. Commun.*, **8**(1973), 113.
 [14] M. G. Moharam and T. K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am.*, **71**(1981), 811.
 [15] D. Marcuse, *Theory of Dielectric Optical Waveguides*, 2nd ed., Academic, New York, (1991).
 [16] D. Maystre, *Prog. Opt.*, **21**(1984), 1.
 [17] M. Bernhardt, F. Wyrowski, and O. Bryngdahl, *Appl. Opt.*, **30**(1991), 4629.
 [18] O. Bryngdahl and F. Wyrowski, *Prog. Opt.*, **28**(1990), 1.
 [19] F. Wyrowski, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, ed. G. M. Morris, **1136**(1989), 215.
 [20] F. Wyrowski, *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(1990), 961.
 [21] R. W. Gerchberg and W. O. Saxton, *Optik*, **35**(1972), 237.
 [22] J. R. Fienup, *Opt. Eng.*, **19**(1980), 297.
 [23] J. R. Fienup, *Appl. Opt.*, **21**(1982), 2758.
 [24] J. R. Fienup and C. C. Wackerman, *J. Opt. Soc. Am. A*, **3**(1986), 1897.
 [25] J. H. Seldin and J. R. Fienup, *J. Opt. Soc. Am. A*, **7**(1990), 412.
 [26] F. Wyrowski and O. Bryngdahl, *J. Opt. Soc. Am.*, **A**, **5** (1988), 1058.
 [27] C. H. Wu, C. L. Chen, and M. A. Fiddy, *Appl. Opt.*, **32**(1993), 5135.
 [28] 杨国楨、顾本源, *物理学报*, **30**(1981), 410.
 [29] G. Yang et al., *Optik*, **75**(1987), 68.
 [30] 顾本源、杨国楨等, *物理学进展*, **8**(1988), 365.
 [31] G. Yang, B. Gu, and B. Dong, *Inter. J. Modern Phys.*, **7**(1993), 3153.
 [32] S. J. Walker et al., *Appl. Opt.*, **32**(1993), 2494.
 [33] M. Kato and K. Sakuda, *Appl. Opt.*, **31**(1992), 630.
 [34] G. Yang, B. Gu, X. Tan, and B. Dong, *Chinese Sci. Bul.*, **39**(1993) 371.
 [35] G. Yang, et al., *J. Opt. Soc. Am.*, (1993) accepted.

无限层铜氧化物高温超导体研究进展

周兴江 赵忠贤

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

无限层结构 $ACuO$ (A : 碱土金属) 化合物是所有铜氧化物高温超导体中结构最简单, 而且可能是临界超导转变温度 T_c 最高的化合物。它具有一些独特的物理性质。综述了无限层结构化合物的合成、结构及超导电性, 并对目前存在的问题及今后研究的方向作了讨论。

关键词 高温超导, 无限层结构, $ACuO$

Abstract

The infinite layer compound $ACuO_2$ ($A = \text{alkaline earth}$) possesses the simplest structure and is a possible candidate with the highest T_c among the high temperature cuprate superconductors. It has some unique physical properties. This paper reviews the synthesis, structure and superconductivity of infinite layer superconductors, with some discussion on their problems and future trends of investigation.

Key words high T_c superconductor, infinite-layer structure, $ACuO_2$

自1986年 Bednorz 和 Muller 发现 La-Ba-Cu-O 体系中的超导电性以来,已发现了近40种不同结构的铜氧化物超导体。所有这些超导体都具有一个共同的结构特征,即它们都包含 CuO_2 面。 CuO_2 面被普遍认为是铜氧化物产生超导电性的必要条件。 CuO_2 面之间的隔离层则作为载流子库,调节电荷在 CuO_2 面和隔离层之间的分布。 CuO_2 和不同隔离层之间的多种组合构成了已发现的铜氧化物高温超导体。

铜氧化物的超导电性和其结构中 CuO_2 面的分布密切相关。这在 Bi 系、Tl 系以及最近发现的 Hg 系中表现得尤为明显。这三个系列超导体可用一通式 $A_nB_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ ($A = \text{Bi, Tl, Hg; B = Sr, Ba}$) 表示。

n 对应相应晶胞中包含的相邻 CuO_2 面的数目,相邻 CuO_2 间只由碱土金属 Ca^{2+} 层隔开(图1)。实验发现,在 n 比较小时,这三个系列超导体的临界温度 T_c 都随着 n 的增加而增大。如 Tl 系, $n = 1, 2, 3$ 时,对应的 T_c 分别为 80K, 110K 和 125K。这种变化很自然地使人想到,如果继续增加 n 以至 $n \rightarrow \infty$,是否可以进一步提高 T_c 。当 $n \rightarrow \infty$ 时, $A_nB_2Ca_{n-1}Cu_nO_x \rightarrow CaCuO_2$ 。相应的结构则完全由 CuO_2 面组成, CuO_2 面之间仅由碱土金属离子 Ca^{2+} 层相隔。这种结构对应的是晶胞中包含无限多个 CuO_2 面的情形,因此被称为无限层结构。

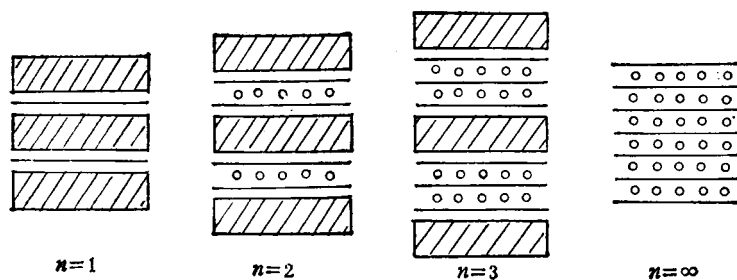


图1 $A_nB_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ 超导体结构示意图

横线代表 CuO_2 面,圆点代表 Ca,带阴影块代表隔离层;当 $n \rightarrow \infty$ 时, $A_nB_2Ca_{n-1}Cu_nO_x \rightarrow CaCuO_2$

然而,常压下 $CaCuO_2$ 并不能稳定存在,在氧化气氛下可以得到化学式为 $Ca_{0.85}CuO_2$ 的化合物,但这种化合物为正交结构,其中不含 CuO_2 面。Roth 等^[3]在研究 SrO-CaO-CuO 三元系相图时,首次发现少量的 Sr 替代 $CaCuO_2$ 中的 Ca 可以形成无限层结构化合物 ($Ca_{0.85}Sr_{0.14}$)

CuO_2 。进一步的结构分析表明^[2],该化合物属四方结构,空间群为 $P4/mmm$, $a = b = 3.8611 \text{ \AA}$, $c = 3.1995 \text{ \AA}$ 。

无限层结构化合物 $ACuO_2$ 完全由 CuO_2 面组成, CuO_2 面之间只由碱土金属离子 (A^{2+}) 隔开。这种结构是铜氧化物中最典型的结构,

所以无限层铜氧化物又被认为是所有铜氧化物高温超导体的母体。同时,这种结构又是所有铜氧化物高温超导体中最简单的结构。它属于缺陷钙钛矿结构,其中碱土金属离子(A^{2+})层上的氧全部空着(图2)。这种最简单结构有利于研究高温超导电性机理。由于这种结构的独特性,它也被认为是铜氧化物超导体中能达到更高 T_c 的最后一种化合物。

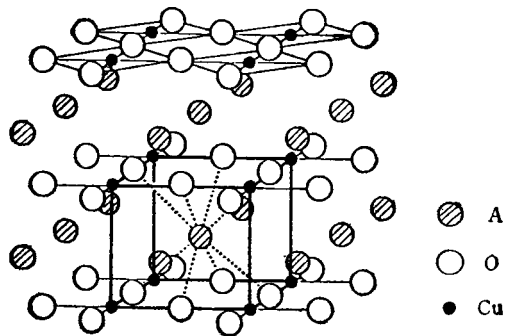


图2 无限层化合物 $ACuO_2$ 的结构
(方框中表示的是一个结构单元)

无限层化合物 $(Ca_{0.86}Sr_{0.14})CuO_2$ 一经发现,人们立即试图对该化合物进行掺杂以诱导其超导电性。由于常压下无限层结构的极其不稳定性,这些尝试一直没有成功。后来发现,高压下无限层化合物 $ACuO_2$ 的稳定性大大改善, A 位离子的组成以及相应 A 位离子的尺寸可以在较宽的范围内变化而维持无限层结构的稳定性。这项工作为后来一系列无限层结构超导体的发现奠定了基础。其中,采用高温高压技术合成的无限层结构 $(Sr,Ca)CuO_2$ 超导体的临界温度 T_c 已达110K。在采用高温高压方法合成无限层结构化合物的同时,薄膜制备也提供了另一种制备无限层结构化合物的手段,并且成功地获得了无限层结构超导薄膜。据报道,在 $(Sr,Ca)CuO_2$ 无限层结构超导薄膜中,观察到了 $T_c = 180K$ 的超导迹象。尽管这个结果尚需进一步证实,但它无疑吸引人们对无限层结构化合物开展深入的研究。

由于目前无限层结构超导体的制备必须采用高温高压手段或薄膜制备方法,这些极端条件在某种程度上限制了人们对无限层结构化合物

的广泛和深入的研究。但从目前已取得的结果来看,无限层结构化合物不仅结构独特,而且具有一些独特的物理性质。如在这种结构中既可得到 n 型超导体,又可得到 p 型超导体, n 型和 p 型超导电性甚至可以在同一个组成的化合物中实现,这种性质是其他铜氧化物超导体所没有的。在无限层结构化合物研究过程中,还发现了一系列相关的新的结构和新的超导体。下面将分别就无限层结构化合物在常压、高压及薄膜制备等方面研究的进展作一介绍。

1. 常压下无限层结构的稳定性及掺杂尝试

Roth等^[1]在研究 $SrO-CaO-CuO$ 系统在空气中 $950^\circ C$ 条件下的相关系时,发现无限层结构化合物 $(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_2$ 只能在很窄的组成范围内稳定($x = 0.15 \pm 0.02$)。在氧化气氛中,无限层化合物 $(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_2$ 的稳定区稍有变化, $x = 0.09 - 0.15$ ^[3]。在对 $SrO-CaO-CuO$ 三元系中沿 $CaCuO_2-SrCuO_2$ 组成线上的相关系进行详细研究后发现^[4],单相无限层结构化合物只存在于两个不同相区交界处一极窄的组成范围。 $956^\circ C$ 对组成 $(Ca_{0.84}Sr_{0.16})CuO_2$ 可获得单相无限层结构。当 Sr 含量变小时,无限层结构相不稳,分解成 $(Ca,Sr)_2CuO_3$ 和 CuO 杂相。而当 Sr 含量变大时,无限层化合物则由四方结构转变成正交 $(Sr,Ca)CuO_2$ 相。正交 $(Sr,Ca)CuO_2$ 中不含 CuO_2 面。无限层结构对烧成温度也非常敏感。如 $960^\circ C$ 可以形成单相的 $(Ca_{0.86}Sr_{0.14})CuO_2$ 组成的无限层结构化合物,在温度稍高(如 $965^\circ C$)或稍低(如 $955^\circ C$)时都发现无限层结构发生分解,产生 $(Ca,Sr)_2CuO_3$ 和 CuO 杂相。因此,常压下无限层结构完全单相的获得,是组成和烧成温度得到适当平衡的结果。

无限层结构化合物 $(Ca_{0.84}Sr_{0.16})CuO_2$ 为反铁磁性绝缘体,其奈耳温度为 $537K$ ^[5]。如果要实现这种结构的超导电性,必须通过掺杂引入适当的载流子浓度。例如,可以用变价离子取代,以便产生载流子。在这方面曾有过用 Y^{3+} 或 Na^+ 取代 Ca^{2+} , La^{3+} 取代 $(Ca_{0.86}Sr_{0.14})^{2+}$, Ga^{3+} 或 Li^+ 取代 Cu^{2+} 以及 F^- 取代 O^{2-} 的不同尝

试^[4,6]。然而由于常压下无限层结构本身的极端不稳定性,少量的掺杂往往破坏了无限层结构,这就难以提供足够数量的载流子浓度以实现超导电性。所以到目前为止,试图对 $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ 化合物进行掺杂以获得超导电性的努力都没有取得成功。

2. 高压下无限层化合物的合成及其超导电性

实验发现^[7], 在高压条件下,无限层结构化合物 ACuO_2 可以在较宽的组成范围内稳定存在。如在 6GPa 和 950°C 时, A 位组成在 $\text{Ca}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}$ — Sr — $\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}$ 范围内都可以形成无限层结构。图 3 表示的是无限层结构 ACuO_2 晶

格常数 a 和 c 随 A 位离子尺寸的变化关系。可以看到,随着组成由 $\text{Ca}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}$ 到 Sr 到 $\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}$ 的变化, A 位离子的平均半径 ($r_{\text{A}^{2+}}$) 也逐渐增加。相应地,无限层结构化合物的晶格常数 a 和 c 也在增加。但 Cu-O 键长(= $2a$)和 A-O 键长 [$= (2a^2 + c^2)^{1/2}/2$] 随 A 位离子尺寸变化的速率不同: $d(\text{Cu-O})/dr_{\text{A}} = 0.271$, $d(\text{A-O})/dr_{\text{A}} = 0.896$ 。这表明 A-O 键比 Cu-O 键具有更大的可压缩性。当 A 位离子半径足够大时, a 和 c 趋于饱和。要形成 A 位可容纳更大离子的无限层化合物 ACuO_2 , 可能需要更高的压力。

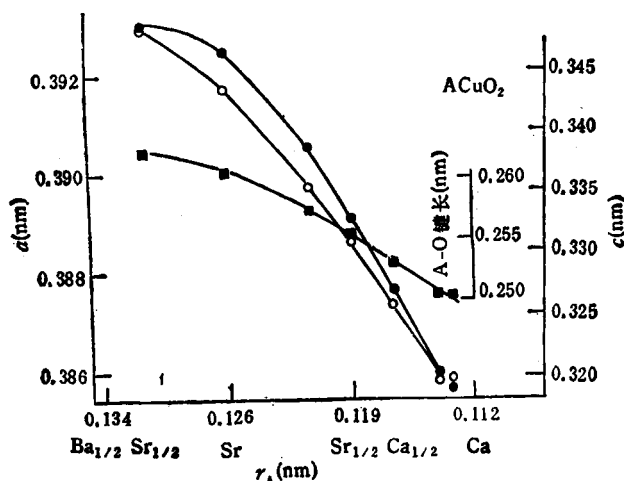


图 3 无限层结构化合物 ACuO_2 的晶格常数随 A 位离子尺寸 r_{A} 的变化关系 (●为 a 与 r_{A} 的关系曲线;○为 c 与 r_{A} 的关系曲线;■为 A-O 键长与 r_{A} 的关系曲线)

高压下无限层化合物 ACuO_2 可以在较宽的组成范围内稳定,这就为对 A 位进行掺杂以诱导无限层结构化合物的超导电性提供了可能。Smith 等^[8]通过使用三价 Nd^{3+} 或 Pr^{3+} 离子部分替代 SrCuO_2 中的 Sr^{2+} , 在 2.5GPa 压力下首次合成了无限层结构超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$ 。在 $x = 0.14 \sim 0.16$, 对应的超导转变温度 T_c 为 40K。X 射线结构分析发现,无限层结构的晶格常数 a 随着 Nd^{3+} 掺杂量的增加而增大。这说明 Nd^{3+} 取代 Sr^{2+} 时,同时引入了电子进入 Cu-O 键的反键轨道 $\sigma_{\text{Cu-O}}^*$, 从而使 Cu-O 键长(= $2a$)和晶格常数发生变化。所以,无限层结构超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$ 是继(Nd,

$\text{Ce})_2\text{CuO}$, 之后的又一个电子型超导体。后来的电子结构光谱分析也进一步表明 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$ 超导体为 n 型。国家超导实验室也在高压条件下成功地合成了无限层结构 $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_2$ 超导体, 并首次观察到 $(\text{Sr}, \text{Nd})\text{CuO}_2$ 超导体正常态的电阻率-温度曲线表现出金属特性^[9]。和 Smith 等^[8]观察到的半导体特性相比, 金属特性表明, 样品质量的提高反映出的物理性能更接近材料的本征性质。在对样品的显微结构分析中发现, 无限层结构沿 c 方向存在 nc 调制结构 ($n = 2, 3, \dots$)^[10,11]。超导样品在透射电镜中原位加热时, 无限层结构 $a \times a \times c$ 在 600K 左右发生相变, 形成 $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times$

c 的超结构^[11]。电阻率-温度曲线的测量同时观察到了这一相变,并且发现超结构的出现破坏了样品的超导电性^[12]。

用三价 La^{3+} 部分取代 Sr^{2+} , 在高压条件下也可以合成无限层结构超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{CuO}_2$ ^[13]。在 La^{3+} 掺杂量 $x = 0.05-0.12$ 范围内, 获得超导样品的 T_c 。随掺杂量的变化不大, $T_{c(\text{onset})} = 42-43\text{K}$ 。无限层结构相的晶格常数 a 随着掺杂量的增加而增大, 类似于 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$ 超导体。因此, $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{CuO}_2$ 也是电子型超导体。在室温到 77K 测得样品的热电势为负值也证明了这一点。中子衍射对 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ ($T_c = 42\text{K}$) 超导样品的结构分析表明^[14], 金属原子和氧原子晶格完全符合化学计量配比, 没有在 Sr(La) 层发现多余的间隙氧。这个结果和实际测得的氧含量不超过 2 相一致。说明三价的 La^{3+} 取代 SrCuO_2 中的 Sr^{2+} 后, 多余的价态由电子补偿。 La^{3+} 掺杂在 CuO_2 面引入电子, 从而产生 n 型超导电性。

以上无限层结构超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{CuO}_2$ 中, 三价离子 (Ln^{3+}) $\text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 和 La^{3+} 都属于镧系。有实验结果表明, Ln^{3+} 扩展到 Sm^{4+} 时也可实现无限层结构 $(\text{Sr}, \text{Sm})\text{CuO}_2$ 超导^[15]。最近, 采用 Y^{3+} 部分取代 Sr^{2+} , 在高压条件下合成第一个非镧系元素掺杂的电子型无限层结构超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{CuO}_2$ 获得成功^[16]。在 Y^{3+} 掺杂量 $x = 0.0-0.20$ 范围内, 获得的样品主要包含无限层结构相。当掺杂量 x 进一步提高时 ($x = 0.20-0.30$), 杂相数量显著增加。在 $x = 0.05-0.30$ 范围内都可获得超导样品, $T_c = 36-38\text{K}$, 但超导体积分随 Y^{3+} 掺杂量的增加而减小。实验发现, 无限层结构相的晶格常数 a 和 c 随 Y^{3+} 掺杂量的变化不大, 这与 Nd^{3+} 和 La^{3+} 掺杂的情形不同。这方面的工作正在进一步深入。

要在无限层结构 ACuO_2 中引入载流子, 除了采用三价离子部分取代 A^{2+} 外, 另一种途径是在 A 位形成金属离子空位。几乎在 Smith 等^[17]报道 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CuO}_2$ 无限层超导体同时,

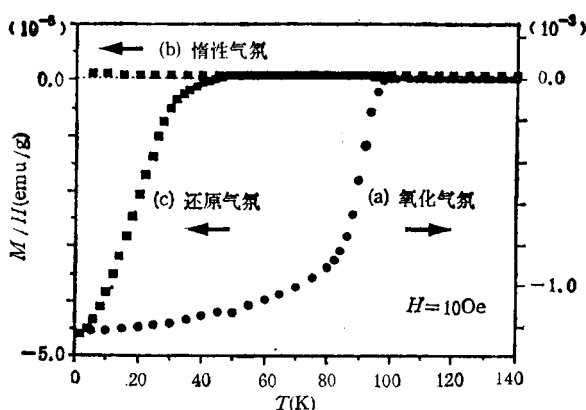


图4 无限层化合物 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ 在不同气氛中处理后样品的磁化率温度曲线

Takano 等^[17]报道了 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 无限层结构的超导电性, 其临界温度 $T_c = 60-90\text{K}$ 。当 $y = 0$ 时, 化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_2$ 超导电性的产生令人费解, 因为等价的 Ba^{2+} 取代 Sr^{2+} 时无法产生载流子。最初认为这种化合物的超导电性和样品中存在的一个具有 c 方向调制结构的相有关, 并且由于无限层结构中的 Cu^{2+} 处于氧四配位, 认为该超导体是电子型的。但随后在 $\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ 化合物中超导电性的发现^[18], 尤其是 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 化合物中超导电性的发现^[19], 表明 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{CuO}_2$ 更可能是 A 位有离子缺位的空穴型超导体。

临界温度达 110K 的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 是目前为止所发现的临界温度最高的无限层结构超导体^[20]。对不同组成及不同工艺条件下得到样品的显微结构及超导电性的详细研究, 发现该超导体显示出一些独特的物理性质。图 4 显示的是无限层 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_{2-delta}$ 样品在不同的气氛下处理后所得样品的磁化率与温度的关系曲线。氧化气氛中处理过的样品表现出很强的抗磁信号, 超导转变温度 $T_{c(\text{onset})} = 100\text{K}$ [曲线(a)]. 而在惰性气氛中处理的样品没有抗磁信号 [曲线(b)]. 在还原气氛下处理的样品, 又出现抗磁信号, 对应超导转变温度 $T_{c(\text{onset})} = 40\text{K}$ [曲线(c)]. 这个值与已发现的 n 型无限层超导体 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{CuO}_2$ 相近。这些实验结果表明, 随着氧含量的变化, 超导电性可实现电子型和空穴型之间的转变。这是目前所发现的

铜氧化物高温超导体中唯一具有这种特性的超导体。

三种不同气氛下处理的样品,其X射线衍射谱并没有明显的区别,高分辨电镜分析发现,这三种样品中都存在沿 c 轴方向随机分布的缺陷层。这说明A位离子空位并不是在整个无限层结构中均匀分布,而是产生局部聚集成缺陷层。基于对缺陷层结构的详细分析,发现缺陷层由A离子空位层和含氧缺位的 CuO_2 共同组成,形成 $\text{A}_{1-\alpha}/\text{CuO}_{2-\delta}/\text{A}_{1-\alpha}$ 结构。图5是 $\text{A}_{1-\alpha}\text{CuO}_{2-\delta}$ 的结构特征示意图,由此可看出缺陷层沿 c 轴方向的无规分布以及缺陷层的详细结构。对于无限层 $\text{A}_{1-\alpha}\text{CuO}_{2-\delta}$ 样品,不同气氛下超导体的载流子类型取决于A缺位和中间

$\text{CuO}_{2-\delta}$ 中氧缺位的平衡。在氧化气氛下, $x > z(2\alpha > \delta)$,实现空穴型超导,而在还原气氛下, $x < z(2\alpha < \delta)$,实现电子型超导。

在采取不同工艺制备无限层结构 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ 超导体时,发现在 Sr-Ca-Cu-O 体系中,存在除无限层结构以外的新的超导相^[21],其临界温度 T_c 约100K。这些超导体被归结为和无限层结构相关的 c 方向具有不同调制周期的结构。后来在高压下发现的新的结构系列 $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ ($n=1,2,3,\dots$)表明,在 Sr-Ca-Cu-O 中观察到的新的超导相实际对应的是该系列中 $n=2$ 和 $n=3$ 时的结构^[22]。

图6是 $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ 对应于不同 n 的结构^[23]。这些结构具有 $\text{Sr}_2\text{O}_{1+\delta}/\text{Cu}^{(1)}\text{O}_2/\text{Sr}/\text{Cu}^{(2)}\text{O}_2/\dots/\text{Cu}^{(n-1)}\text{O}_2/\text{Sr}/\text{Cu}^{(n)}\text{O}_2/\text{Sr}_2\text{O}_{1+\delta}$ 的堆积次序。当 $n=1$ 时,它对应 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$;当 $n=\infty$ 时,它则对应无限层结构 SrCuO_2 。常压下 Sr_2CuO_3 属正交结构,其中不含 CuO_2 面,只含 CuO 链。在6GPa压力和强氧化气氛中加热到800—900°C, Sr_2CuO_3 转变成包含 CuO_2 面的四方结构 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$,并出现超导,其 $T_c=70\text{K}$ 。这种结构类似于 K_2NiF_4 结构,但 $\delta=0.1$,这说明 CuO_2 面上的Cu绝大多数仍处于四配位,只有少量Cu处于五配位。 $n=2$ 时, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_{5+\delta}$ 的结构类似于 $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_6$ 超导体,但 δ 仍远小于1,对应的超导转变温度为

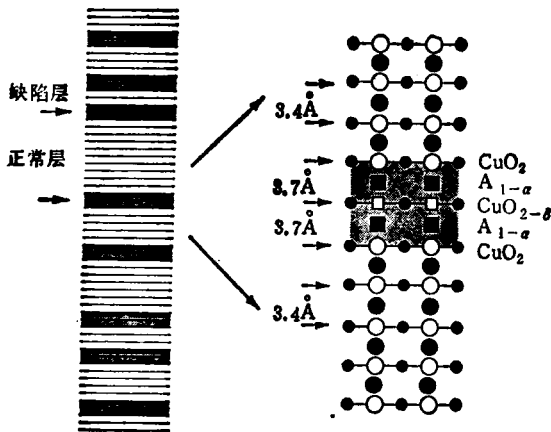


图5 无限层化合物 $\text{A}_{1-\alpha}\text{CuO}_{2-\delta}$ 中缺陷层沿 c 方向的分布以及缺陷层结构示意图

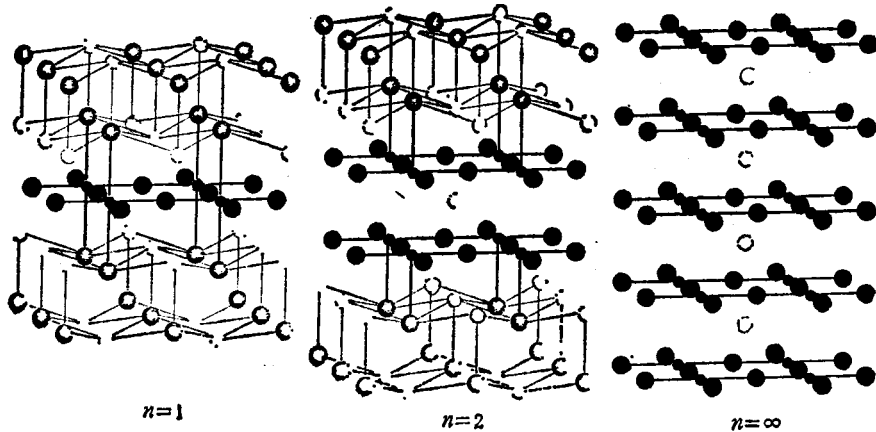


图6 在 $n=1$, $n=2$ 和 $n=\infty$ 时 $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ 的结构

Sr和Cu原子分别用大空心圆和小实心圆表示;O原子用大实心圆和半空半实心圆表示,半空半实心圆表示在 $\text{Sr}_2\text{O}_{1+\delta}$ 层上氧只是部分填充

100K. 由于 $Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1+x}$ 结构系列中 CuO_2 面上晶格常数随 n 的变化很小, 所以这些结构很有可能和无限层结构形成交生结构. 目前所发现的无限层结构的超导电性, 尤其是空穴型超导电性, 是否可能是由于这些交生结构所引起, 值得注意.

表 1 总结了以上所述的无限层结构超导体的超导临界温度及可能的载流子类型.

表 1 无限层结构化合物的超导电性

化 合 物	$T_c(K)$	可能的载流子类型
$Ca_{0.44}Sr_{0.14}CuO_2$	不超 导	
$(Sr, Ln)CuO_2$ ($Ln = Nd, Pr$)	40	n
$(Sr, La)CuO_2$	43	n
$(Sr, Sm)CuO_2$	40	n
$(Sr, Y)CuO_2$	38—40	n
$(Sr, Ba)_{1-x}CuO_2$	60—90	p
$Sr_{1-x}CuO_2$	50—100	p
$(Sr, Ca)_{1-x}CuO_2$	110	p
$Sr_{n+1}Cu_nO_{2n+1}$:		
$n = 1$	70	p
$n = 2$	100	p

3. 无限层结构 $ACuO_2$ 薄膜的制备

薄膜技术提供了另一种制备无限层结构化合物的方法, 而且外延生长的薄膜对研究无限层结构的物理性能, 如霍尔系数及各向异性的研究极为有利. 目前采用化学气相沉积^[24]、磁控溅射以及激光分子束外延的方法都成功地制备出了无限层结构薄膜, 一些超导无限层结构薄膜的制备也取得了成功.

常压下 $CaCuO_2$ 不能以块材形式稳定存在, 但可以获得无限层结构 $CaCuO_2$ 薄膜^[25]. 无限层结构 $SrCuO_2$ 薄膜也可通过不同的方法获得^[26, 27], 并在 $SrCuO_2$ 薄膜中观察到了 $T_c = 65 \sim 90K$ 的超导转变.

继 Smith 等首次报道在高压条件下合成无限层结构 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 超导体后, 采用不同方法制备无限层结构 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 超导薄膜也获得成功. Adachi 等^[28]采用磁控溅射的方法, 发现在 Nd^{3+} 掺杂量 x 低于 0.12 时, 都可形成单相无限层结构 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 薄

膜; 当 x 高于 0.12 时, 则产生杂相; 当 $x = 0.12$ 时, 薄膜出现超导, 其临界转变温度为 16K. 国家超导实验室采用磁控溅射方法也成功地制备出无限层结构 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 薄膜^[29], 发现在 $x = 0.11$ 时薄膜样品产生超导转变, $T_{c(0,111)} = 28K$. 磁控溅射方法制备无限层 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 薄膜时, Nd^{3+} 的固溶度不超过 0.12, 而采用激光沉积方法, 形成单相无限层结构 $(Sr_{1-x}Nd_x)CuO_2$ 薄膜, 其对应的 Nd^{3+} 掺杂范围可大大提高 ($x = 0 \sim 0.24$)^[30]. 对 $x = 0.16$ 的薄膜样品, 在 175K 到室温范围内观察到了电阻率与温度的关系呈金属性特征, 这个结果与高压条件下获得的样品结果对应^[9]. $x = 0.16$ 的薄膜样品, 超导起始转变为 50K, 在 20K 时达到零电阻.

Li 等^[31]采用分子束外延方法, 制备出不同 Ca/Sr 比的无限层结构 $(Ca_{1-x}Sr_x)CuO_2$ 薄膜. 对 $Ca_{0.2}Sr_{0.8}CuO_2$ 薄膜样品, 除了观察到 90K 处明显的抗磁性转变外, 在 180K 附近也观察到了微弱的抗磁信号. 在电阻率随温度变化曲线中的 90K 和 170K 处, 也分别观察到电阻下降, 但没有达到零电阻. 尽管这个结果仍需进一步证实, 但它表明, 在无限层结构中发现更高 T_c 的超导体的前景是诱人的.

综上所述, 无限层结构化合物 $ACuO_2$ 由于其结构及物理性能的独特性, 正引起人们广泛的兴趣. 自 1991 年 Smith 等最先报道了无限层结构的超导电性以来, 在样品制备、结构分析等方面都取得了不少有意义的结果. 如 $T_c = 110K$ 无限层结构空穴型 $(Sr, Ca)CuO_2$ 超导体的发现, 就对以前普遍认为的空穴型超导体中 CuO_2 面上的铜必须是五配位或六配位的看法提出了质疑. 在无限层结构中可同时实现 n 型和 p 型超导电性, 更是进一步丰富了人们对高温超导方面的认识.

然而, 由于制备无限层结构超导体必须采用高温高压技术或薄膜制备技术, 这些技术较复杂, 在一定程度上限制了人们对无限层结构化合物的广泛研究. 目前这方面的工作, 尤其是高温高压制备方面的工作, 主要局限在世界

上为数不多的几个实验室。我国国家超导实验室虽然开展这方面的工作较晚,但已取得不少成果。到目前为止,尽管可通过多种掺杂方式获得无限层结构超导体,但所得到的样品都不是由无限层结构单相组成。杂相的存在影响了一些基本物理性能的测量,如超导体中载流子类型的直接测定。虽然由价态分析、晶格常数变化以及制备工艺条件可以间接推断载流子类型,但到目前为止始终缺少直接的实验证据。霍尔系数、热电势的测量往往因杂相的干扰而得不到确定的结果。杂相的存在还妨碍了样品中超导相的确定。虽然无限层化合物的平均理想结构最简单,但实际样品中往往可以观察到无限层结构在 $a-b$ 面或沿 c 方向存在调制结构,还存在与无限层结构相关的其他相,如 $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}^{[32]}$ 。这就使超导电性和显微结构之间的对应关系的判别发生困难。

因此,今后的工作除了进一步探索新的系列无限层结构超导体外,优化制备工艺以获得单相甚至单晶的无限层结构样品也是一个重要方面。由这样的样品获得的性能方面的数据,无疑会促进人们对高温超导电性机理的认识。

- [1] R. S. Roth et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), 1545.
- [2] T. Siegrist et al., *Nature* (London), **334**(1988), 231.
- [3] T. Kijima and A. Okazaki, *J. Solid State Chem.*, **102**(1993), 562.
- [4] X. J. Zhou et al., submitted to *J. Mat Sci.*
- [5] D. Vaknin et al., *Phys. Rev. B*, **39**(1989), 9122.
- [6] H. Matsuo, et al., *Physica C*, **196**(1992), 276.
- [7] M. Takano et al., *Physica C*, **159** (1989), 375.
- [8] M. G. Smith et al., *Nature* (London), **351** (1991), 549.
- [9] X. J. Zhou et al., *Chinese Science Bulletin*, **38-1** (1993), 24.
- [10] Y. S. Yao et al., *Physica C*, **210**(1993), 80.
- [11] J. Q. Li et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32-9** (1993), 3432.
- [12] X. J. Zhou et al., *Chinese Phys. Lett.*, **10** (1993), 503.
- [13] G. Er, et al., *Physica C*, **196** (1992), 275.
- [14] J. D. Jorgenson, et al., *Phys Rev. B* **47**(1993), 14654.
- [15] W. Korczak et al., *Physica C*, **193**(1992), 303.
- [16] X. J. Zhou et al., *Physica C*, **219** (1994), 123.
- [17] M. Takano et al., *Physica C*, **176** (1991), 441.
- [18] Z. Hiroi et al., *Physica C* **185-189**(1991), 523.
- [19] M. Azuma et al., *Nature* (London), **356** (1992), 775.
- [20] Z. Hiroi et al., *Physica C*, **202** (1993), 286.
- [21] S. Adachi, et al., *Physica C*, **212** (1993), 164.
- [22] Z. Hiroi et al., *Nature* (London), **364** (1993), 315.
- [23] P. Radaelli and J. D. Jorgenson, *Nature* (London), **364**(1993), 286.
- [24] K. Kobayashi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991), L1931.
- [25] I. Yazawa, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4** (1990), L566.
- [26] N. Terada, et al., *Physica C*, **185-189** (1991), 2019.
- [27] X. M. Li *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), L217.
- [28] H. Adachi, et al., *Physica C*, **196** (1992), 14.
- [29] B. R. Zhao et al., *Modern Phys. Lett.*, **7**(1993), 1585.
- [30] C. M. Niu and C. M. Lieber, *Appl. Phys. Lett.* **61**(1992), 1712.
- [31] X. M. Li et al., *Jpn. J. appl. Phys.*, **31**(1992), L934.
- [32] Z. Hiroi et al., *J. Solid State Chem.*, **95** (1991), 230.

电流变液的研究进展及应用前景

周鲁卫 叶聚丰

(复旦大学李政道物理学综合实验室、物理系, 上海 200433)

唐颐

(复旦大学化学系, 上海 200433)

电场致流变液体(电流变液)是一些高介电小颗粒和低介电油液的混合物,它在高电场作用下呈现液体与固体间的变换,变换时间为几毫秒,而且变换可逆。阐明了电流变液的原理,综述了电流变液在