

·学科进展·

Cu-12(n-1)n 和“02(n-1)n”-Cl 高温超导系列

靳常青

(中国科学院物理研究所,凝聚态物理中心,北京 100080)

[摘要] 本文简要介绍 2 个铜氧化物高温超导体 (HTSC) 系列: $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, 即 Cu-12(n-1)n, 简称 Cu-系; 和 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{Cl}, \text{O})_2$, 即“02(n-1)n”-Cl, 简称 Cl-系。2 个系列均含有多层 $[\text{CuO}_2]$ 平面, 具有高的超导临界转变温度 (T_c)。Cu-1234 相的 T_c 117K, “0212”-Cl 的 T_c 80K。特别是 Cu-系具有良好的高温高磁场超导性能。Cu-1212 与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 晶体同构, 加之仅含碱土和铜的氧化物, 组份经济, 操作安全, Cu-系因此具备诱人的应用开发潜力。与常规的 HTSC 不同, Cl-系的层间构成是卤化物, 而非通常的氧化物。根据这一结构特点用“顶角氧”掺杂实现了“0212”-Cl 的 T_c 80K 的超导转变。研究表明“0212”-Cl 具有与全氧化物 HTSC 可比的超导性能, 预示了对卤氧化物高温超导体群研究和开发的乐观前景。

[关键词] 高温超导体 (HTSC), Cu-系超导系列, Cl-系超导系列

前言

虽然目前已在常规(常压)条件下获得了为数众多的 HTSC, 很多具有液氮温区以上的 T_c , 但在现阶段, 无论是 HTSC 的应用还是机理解析, 均有相当的空白。作为第 2 类超导体, 由陶瓷材料属性引起的颗粒弱连接, 及结构本身产生的各向异性, 为 HTSC 在高温和高磁场的应用带来难度。随着温度的上升, HTSC 负载无损电流的能力将被持续削弱。超导体的性能价格比是大规模应用必须考虑的要素。几乎所有 $T_c > 77\text{K}$ 的 HTSC 均含稀有金属或稀土元素如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (简称 Y-123 系), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (简称 Bi-系), 或含有毒元素如目前居 T_c 榜首的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (简称 Hg-系)。从机理研究角度, 组成愈简单, 则本征结构与性质的关联越突出, 愈有助于物理机制的研究和阐发。因而发展组份简单、经济安全的高 T_c 超导体依然十分迫切。实用化和微观机理解析是现阶段高温超导研究的 2 个明确的努力方向。二者可以在新材料研发上实现有机的结合。无疑有目的设计和发展新的高温超导材料会为实用化带来更多的选择和优化组合, 加速实用化进程, 或引发新的突破; 而结构和性能多样的新

材料则为高温超导机理研究提供多元化的信息资源, 和恰当模型鉴别, 将思考引向深入。最近高压合成被成功的运用于高温超导体的研究^[1], 在配合新材料开发和机理研究方面发挥了独特的作用。HTSC 在晶体结构上属钙钛矿类, 结构致密, 与高压热力学条件相匹配。从晶体结构的分块堆积角度, HTSC 结构可分解为两大部分: [I] 含 $[\text{CuO}_2]$ 平面的超导载流层区, [II] 层间区。迄今, 具有钙钛矿类结构的准二维 $[\text{CuO}_2]$ 平面被认为是 HTSC 的核心; 层间区连接相邻超导载流层区, 作为“电荷库”向 $[\text{CuO}_2]$ 平面提供载流子。A-Cu-O/X (A: 碱土元素, X: 卤素) 是目前可形成 HTSC 的最简单的元素组合。唯其简单, 对高温超导的研究和应用具有特殊的吸引和意义。Cu-系及 Cl-系工作对此给出具体展现。

1 Cu-系超导系列: Cu-12(n-1)n

Cu-系的化学表达式为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, 简称为 Cu-12(n-1)n。

我们首次在 Ba-Ca-Cu-O 体系中观察 $T_c > 117\text{K}$ 的高温超导转变^[2], 并很快鉴别出超导相属于一个新的超导系列 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, 即 Cu-12(n-1)n, 简称 Cu-系。表达式的 n 代表晶胞结构中连续

本文于 1999 年 1 月 7 日收到。

[CuO₂]平面的枚数。图1给出了Cu-1223, Cu-1234和Cu-1245的晶体结构示意图。Cu-系为四方结构,空间群P4/mmm,沿c-轴的排列周期为{(CuO₂)_iBaO/[(CuO₂)-(CaCuO₂)_{n-1}]/BaO(CuO₂)_i}。其中(CuO₂)_i代表一不完整的[CuO₂]平面,(CaCuO₂)_{n-1}为n-1个含有[CuO₂]平面的无限层结构^[4]。如图1所示,Cu-1223、Cu-1234和Cu-1245分别具有三、四、五层连续的[CuO₂]平面。As-prepared的Cu-1223、Cu-1234和Cu-1245相的超导临界转变温度(T_c)分别为~80K、117K和~100K。表1列出了Cu-系有关各超导

相的 T_c 和晶格参数。

表1 Cu-12(n-1)n的超导临界转变温度 T_c 和晶格参数¹⁾

超导相	$T_c^{meas}(K)^{2)}$	a(Å)	c(Å)
Cu-1223	80	3.856	14.71
Cu-1234	117	3.859	18.00
Cu-1245	100	3.862	21.14

1) as-prepared 样品。a≈3.86Å, c≈8.4+3.2(n-1)Å

2) 磁化率测试结果

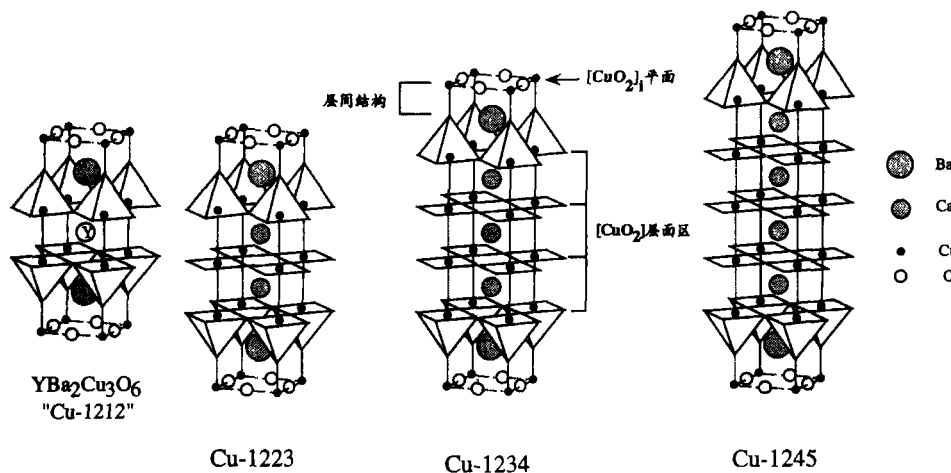


图1 Cu-12(n-1)n的晶体结构示意图(配位氧未画)

Cu-系形式上与Hg(Tl)Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}(简称Hg(Tl)-系)和Bi(Tl)₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}(简称Bi(Tl)-系)的结构类似。但与Hg(Tl)-系、Bi(Tl)-系的一个根本区别为,Cu-系全部由钙钛矿类结构迭加而成。其层间结构与YBa₂Cu₃O_{7-δ}(简称Y-123)颇为类似。Y-123四方相与“Cu-1212”同构,如图1所示,将Y-123中Y换成Ca即为“Cu-1212”,插入无限层[CuO₂]团块便可构成Cu-12(n-1)n。层间结构对高温超导体的性能具有本征的影响。Y-123具有的明显优于其他已知系列的高温超导特性,被认为与其特殊的层间结构密切相关。这种结构渊源使得Cu-系与Y-123具有很可类比的超导性能,特别是与应用关系密切的高温高场性能。

由于全部由ACuO₃(A代表碱土族元素)为基的钙钛矿类结构迭加而成,结构简单,组份扼要,Cu-系可做为一个很好的模型系列进行HTSC机理研究,使研究对象更集中于对核心构成[CuO₂]平面及其完整性、钙钛矿结构之于高温超导的基本关系的进一步认识。

图2给出了Cu-1234样品的直流磁化率随温度

的变化,表明Cu-1234具有 T_c 117 K的体超导转变。图3是Cu-1234的直流电阻率测量结果,样品呈现很陡的超导转变,零电阻温度(T_c^0)为115.9 K,具有和典型的Y-123可比的金属型的正常态电导率。

超导临界电流密度 J_c 指超导体可以承载的最大无损耗电流,是衡量超导体实用能力的重要参数。

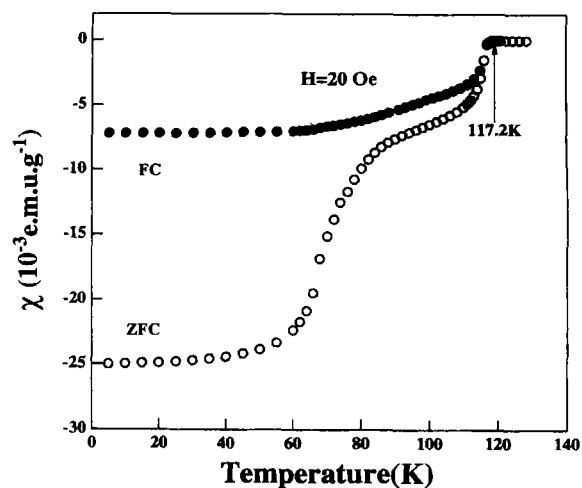


图2 Cu-1234超导体的直流磁化率:零场冷却(ZFC)和场零(FC)测试结果。Cu-1234的超导临界转变温度117K

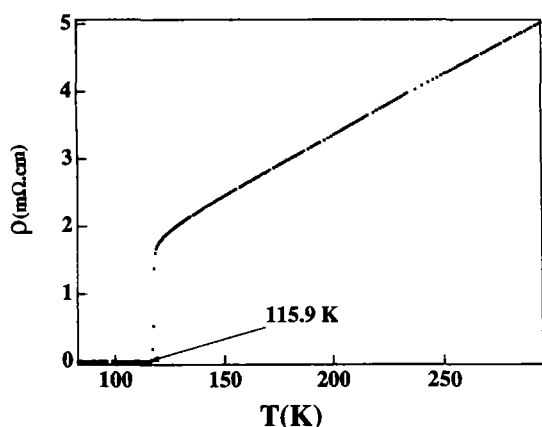


图3 Cu-1234 超导体的直流电阻率随温度的变化,零电阻温度 115.9K

J_c 是与磁通动力学过程有关的物理量,取决于磁通钉扎密度。其数值随温度上升而显著下降。已有的研究结果认为高温超导体的层间耦合对于超导体磁通线的钉扎起重要作用。作为 $[\text{CuO}_2]$ 导电层区的耦合层,层间结构的维度和构造决定着包括磁通动力学过程在内的高温超导体的物理性能,特别是与应用直接相关的高温高场行为。短的层间距离导致强的层间耦合,有效地抑制了磁通线随温度上升而出现的漂移,从而改善了临界电流密度。Y-123 系列具有迄今最高的约化不可逆场、最平缓的 J_c 随温度演化关系,以优异的高温高场特性,列居综合性能榜首。这被认为可能源于 Y-123 特殊的层间结构:其所含有的非完整的 $[\text{CuO}_2]$ 平面可大大强化层间耦合强度,有效地提高了磁通钉扎,从而显著地改善了临界电流密度随温度、磁场的演化,使其在几乎全温区保持较高的临界电流密度。

实验表明 Cu-系具有良好的临界电流密度随温度的演化行为。根据 Bean 模型^[5], $J_c = 30 \Delta m/d$, 其中 Δm 为等温磁滞回线中升场降场时的磁化强度差值, d 为晶粒的平均直径。由扫描电镜 (SEM) 观察, 取样品的平均晶粒尺寸为 $5 \mu\text{m}$, 图 4 给出了在不同温度和磁场下的 Cu-1234 的 J_c 测试结果。一般认为, 实际应用要求超导体的 J_c 下限不低于 10^4 A/cm^2 。由图 4, Cu-1234 在 80 K, 0.6 Tesla 时 $J_c > 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。上述结果表明 Cu-系具备优异的内禀高温高场性能(这里指出, 以上是 as-prepared 样品的测试结果。对 HTSC 进行适当的后处理引入强的钉扎中心, 可导致临界电流密度大幅度上升, 产生量级的变化)。HTSC 的 J_c 随温度上升而下降的趋势可大致由 Arrhenius 函数描述。通常有 $J_c \propto \exp(-T/T_0)$, T 为所处温度, 而特征量 T_0 则可表征 J_c 随温

度的衰减速度。 T_0 越大, 衰减越缓。对图 4 的数据进行相应的指数拟合, 得出 Cu-1234 的 $T_0 \sim 12 \text{ K}$ 。根据文献报道, Y-123、Hg-系、和 Bi-系的 T_0 值依次为 $\sim 20 \text{ K}$ 、 $\sim 6 \text{ K}$ 、和 $\sim 4 \text{ K}$ (显然 Y-123 具有最平缓的 J_c 随温度的变化关系)。比之 Hg-系、Bi-系, Cu-1234 具有明显平滑的 J_c 随温度变化关系, 对应用至关重要的高温区, Cu-1234 的 J_c 有明显改善。Cu-系趋于 Y-123 的高温高场性能, 使之成为颇具开发潜力的一个高温超导体系。

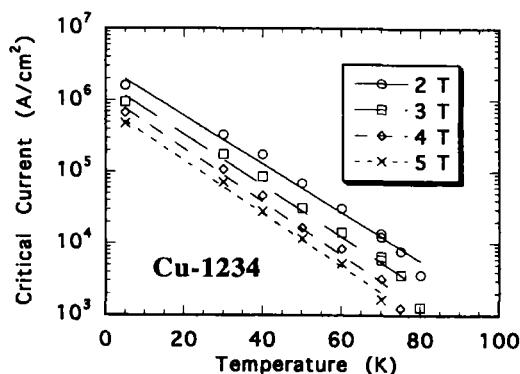


图4 Cu-1234 的临界电流密度 J_c 。不同磁场下 J_c 随温度的变化 (数据拟合于 $J_c \propto \exp(-T/T_0)$)

在已知的 T_c 高于液氮温区 (77K) 的 Y-123、Bi (Tl)-系、Hg (Tl)-系等超导体系中, Y-123 是迄今以其优秀的综合性能被研究的最为广泛、市场前景最为看好的一类。然而一个大规模的产业的形成必须考虑性能成本比。Cu-系在性能上集 Y-123 (好的高温高场性能) 和 Hg (Tl)-系、Bi (Tl)-系 (多枚 $[\text{CuO}_2]$ 平面 \rightarrow 高的 T_c) 之长, 不含稀有元素和有害成分, 原料廉价安全。这种体系优势迄今在高温超导家族中是仅有的。它预示 Cu-系在未来的 HTSC 研究与开发中可能担当的特殊角色。

2 Cl-系超导系列

化学表达式: $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+\delta} \text{Cl}_{2-x}$, 简写 "02 (n-1)n"-Cl。

始于 1986 年 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 的历史性发现^[6], 涌现出了一大批钙钛矿类的铜氧化物高温超导体。准二维的 $[\text{CuO}_2]$ 平面是 HTSC 的结构核心、是高温超导的载体, 此点已成基本共识。实际上, 已有的晶体化学研究结果表明卤族元素也可形成类钙钛矿结构。相应的, 若保持基本的 $[\text{CuO}_2]$ 平面, 而将层间结构由通常的氧化物换为卤化物, 将是开辟新型 HTSC 的一个非常诱人的途径。HTSC 是

一类具有电子强关联性的物质体系,基态呈现对载流子掺杂(Carrier Doping)极为敏感而丰富的物相演化。化学平均价态为 Cu^{2+} 的母体相是具有反铁磁长程有序的绝缘体。通过对结构中电荷库区的掺杂,实现向 $[\text{CuO}_2]$ 平面注入空穴型(p-型)或电子型(n-型)载流子,形成相应的 p-型或 n-型超导。随着载流子浓度的增加,母体相渐历反铁磁绝缘体 \rightarrow 超导体 \rightarrow 金属体的相变。载流子掺杂的主要途径是引入结构缺陷。通常对电荷库区的化学掺杂机制有:不同价态元素的替代,如易于实现的异价金属离子替代;组份的非化学计量比,如常见的氧含量的非计量比(格点氧的非计量比、引入间隙氧等)。

目前除具有 T' 相结构的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 类和无限层结构的 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ 类是 n-型外,已知的 HTSC 均为 p-型超导体。p-型 HTSC 通常是由异价金属离子替代或氧含量的非计量比,引入空穴型载流子,实现 $[\text{CuO}_2]$ 平面上 Cu 的平均价态的变化。p-型 HTSC 晶体构成上,与电荷库区相邻的 $[\text{CuO}_2]$ 平面的 Cu 离子均具有八面体(octahedra)或金字塔型(pyramid)的氧配位构型。电荷库区的配位氧因此成为一座形式上联结 $[\text{CuO}_2]$ 导电层区与电荷库区的化学键合桥梁,相对于 $[\text{CuO}_2]$ 平面称之为“顶角氧”(apical oxygen)。“顶角氧”成为上述 p-型 HTSC 的一个“共有”的结构特征。目前超导临界转变温度高于液氮温区的 HTSC 均为 p-型。n-型 HTSC 在平均结构上没有“顶角氧”,其超导临界转变温度亦很低(T' 相 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $T_c \sim 30\text{K}$; 无限层 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$, $T_c \sim 40\text{K}$)。由此引发了有关“顶角氧”之于高温超导关系的激烈争论和猜测。对“顶角氧”作用的进一步认识可能为高温超导体机理解析提供重要线索,对发展新的 HTSC 亦将具有重要的启示。 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{Cl}_{2-x}$ 的化学理想配比为 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{Cl}_2$ 。该体系的一个显著特点是“电荷库区”由碱土卤化物构成,而非通常的氧化物,成为区别于所熟知的全氧铜氧化物(指组成全部为铜及其他组分的氧化物,余同)的重要标志。以四元命名法(four number nomination), $(\text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{Cl}_2$ 可简写为“02(n-1)n”-Cl, 式中的 Cl 是有别于全氧化合物的 02(n-1)n 系列。晶体构成上,依 c-轴在 n=1 的“0201”-Cl 组元 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中插入(n-1)个无限层结构单元 $[\text{CaCuO}_2]$ 则形成第 n 阶“02(n-1)n”-Cl 组元。

“电荷库区”由卤化物组成,导致 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{Cl}_2$ 中连接 $[\text{CuO}_2]$ 平面与“电荷库区”的非通

常的“顶角氧”,而是“顶角卤素”,形成与全氧铜氧化物高温超导体明显不同的结构特征。在这样的体系中寻求新的高温超导体,开展有关的物理问题及其晶体化学的关联研究,如电荷库区与 $[\text{CuO}_2]$ 平面间的电荷转移、载流子的产生过程、c-轴的隧穿效应等,将具备全然一新的结构特征。

$(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{Cl}_2$ 中 Cu 的平均价态为 Cu^{2+} , 具有与已知 HTSC 的母体相类似的反铁磁绝缘体基态。从这样的母体相向高温超导相的过渡,关键应当是实现向 $[\text{CuO}_2]$ 平面注入载流子。由于卤族元素(特别是 F 与 Cl)与金属形成很强的稳定的离子键合,原则上不容易在卤化物中实施常规的化学掺杂。1994 年, M. Al-Mamouri 等^[7] 在 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ 中观测到 $T_c \sim 46\text{K}$ 的 p 型超导转变。具有“0201”结构的 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ 是通过低温合成途径获得的,间隙卤素“F”被认为是主要的空穴掺杂机制。Z. Hiroi 等^[8] 在 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中获得了 $T_c \sim 26\text{K}$ 的 p-型超导转变,异价金属离子替代(Na^+ 替代 Ca^{2+})被认为是主要的掺杂机制。这种替代是高氧压下在母体相 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中实现的。鉴于该类含有卤素的铜氧化物的结构特点,即电荷库区由卤化物组成,我们设计了一个全新的载流子掺杂机制-“顶角氧掺杂”:用(二价)氧部分替代顶角(一价)卤素,即以掺杂的方式引入母体相中本不具有的“顶角氧”,以异价阴离子替代的方式产生 p-型载流子。利用高温高压合成,我们成功的获得了具有“0212”结构的 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-x}$ 超导体^[3], 简称“0212”-Cl。这也是首次实现了以异价阴离子替代为主要掺杂方式获得 p-型高温超导体。图 5 给出了“0212”-Cl 的晶体结

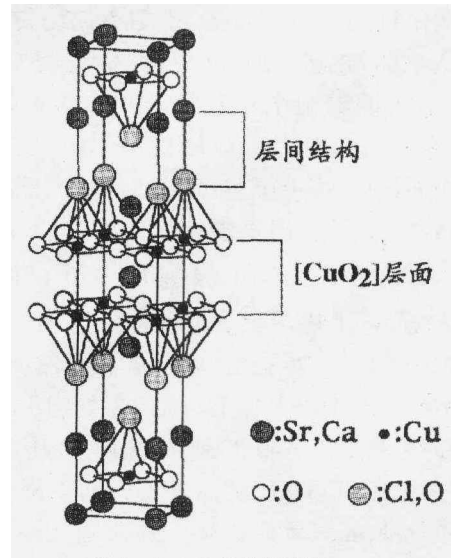


图 5 0212-Cl 的晶体结构

构示意图。作为“02(n-1)n”-Cl 系列的 n = 2 组元, “0212”-Cl 晶体学上与 (La, Sr)₂CaCu₂O₆ 同构。(Sr, Ca)₃Cu₂O_{4+x}Cl_{2-x} 成为第一个 T_c 在液氮温区以上的层间结构含有卤素的 HTSC, 标志着高温超导体的存在范围有了一个崭新的拓宽。“顶角氧掺杂”为高温超导体的载流子引入提供和建立了一个新的途径; 对进一步考证“顶角氧”对铜氧化物高温超导机理的可能作用提供了新的视野。

图 6 是“0212”-Cl 的超导转变测试结果。直流磁化率的测试给出体超导转变温度达 80K, 比同构的 (La, Sr)₂CaCu₂O₆ 的 T_c (60K) 高 ~ 20K。图 6 的插图是相应的直流电阻率测试结果。

HTSC 有别于传统第 II 类超导体的一个显著的热力学行为是在上下临界场之间存在明显的不可逆

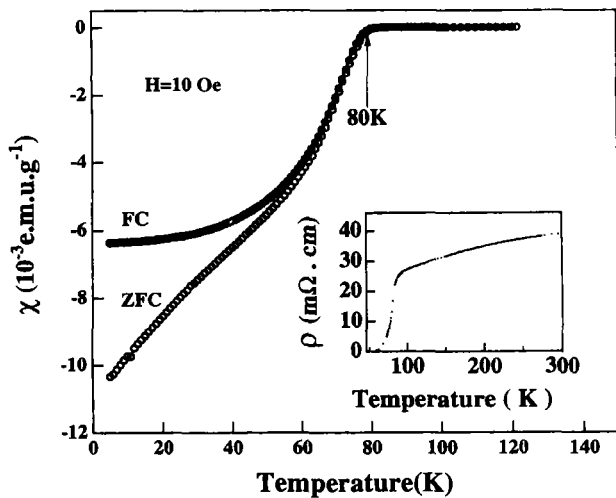


图 6 0212-Cl 超导样品的直流磁化率随温度的变化 (ZFC 和 FC 分别对应于零场和加场零冷却的测试), 表明 T_c 80K 的超导转变。插图为相应的直流电阻率随温度的变化

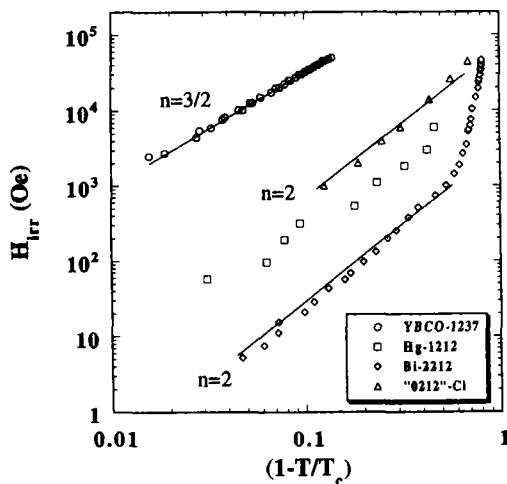


图 7 0212-Cl 的约化不可逆场 H_{irr} 作为比较, 同时列入其他全氧 HTSC 的数据。数据拟合关系 H_{irr}(T) = H_{irr}(0)(1-T/T_c)ⁿ

场 H_{irr}, 且 H_{irr} (~几个 Tesla) 值远小于其上临界场值 (~10² Tesla)。由于在 H_{irr} 以上磁通线的漂移导致显著的能量耗散, 实际的超导运行区间只能在 H_{irr} 以下。H_{irr} 随温度上升迅速下降, 为 HTSC 在高温高场的应用带来严重的困扰。图 7 给出了“0212”-Cl 样品的不可逆场的数据。同时列于图 7 的还有根据文献报导的全氧 HTSC 的数据。

在 T_c 附近的 H_{irr} 随温度的变化通常可用幂指数关系描述^[9]: H_{irr}(T) = H_{irr}(0)(1-T/T_c)ⁿ。其中 n 是一个和磁通运动模型有关的参数, 如 n = 3/2 对应于巨磁通蠕动模型, 而 n = 2 对应于磁通融化模型等。可以看出, “0212”-Cl 的约化 H_{irr} 线的基本走向与图中所列的全氧 HTSC 类似。“0212”-Cl 的 H_{irr} 可用 n ~ 2 的指数关系描述, 表明“0212”-Cl 的不可逆场可能主要是磁通融化参与的过程。

为了考察层间结构的影响, 图 7 选择的全氧 HTSC 和“0212”-Cl 一样, 均为双层 [CuO₂] 平面 (Y-123, 90K; Bi-2212, 89K; Hg-1212, 120K)。图 7 表明“0212”-Cl 的约化 H_{irr} 线位于 Y-123 和 Bi-2212 之间, 靠近 Hg-1212。这对多层卤氧 HTSC 应用开发而言, 是颇为鼓舞人心的。

根据对不可逆区等温磁滞回线的测量, 利用 Bean 临界态模型估算了“0212”-Cl 的颗粒临界电流密度 J_c (= 30Δm/d)。由扫描电镜 (SEM) 观察, 取样品的平均晶粒尺寸为 5 μm。应用 Arrhenius 温度关系 J_c(T) = J_c(0)exp(-T/T₀), 得到“0212”-Cl 的 T₀ 值约为 7 K。图 8 给出了在 1 Tesla 场下, “0212”-Cl 的约化临界电流密度 J_c(T)/J(0)。作为比较, 图中同时列出了文献报导的全氧 HTSC 的 J_c(T)/J(0)。图示数据表明“0212”-Cl 具有和全氧 HTSC 基本相似的 J_c 随温度演化趋势。“0212”-Cl 的 J_c(T)/J(0) 变化态势居中, 较 Bi-2212 平缓, 与 Hg-12(n-1)n 接近。根据 J_c 对温度的依存关系, 图 8 中的 HTSC 可分为 3 组: YBCO-123 和 Cu-1234 为最平缓的一组, 其平均 T₀ 约为 14K; Hg-12(n-1)n 和“0212”-Cl 居中, 平均 T₀ 约为 7K; Bi-2212 最陡, T₀ 约为 4K。

通过上述的不可逆场和临界电流密度的性能看到, 卤氧 HTSC 具有和全氧 HTSC 基本一致的变化趋势。这意味着将可以参照全氧 HTSC, 进行卤氧 HTSC 及二者的协同研究。以往对铜氧化物超导体的组元变化集中于金属元素, 即建立于铜基全氧化物基础之上, 由此衍生了不同的 HTSC 系列。卤族化合物可参与形成钙钛矿结构, 在高温超导体结构中引入除氧以外的又一种易于成键的阴离子-卤素,

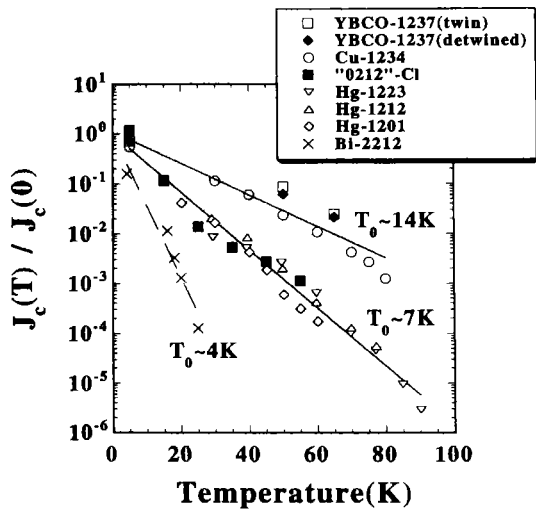


图8 0212-Cl的约化临界电流密度 $J_c(T)/J_c(0)$ 。作为比较,图中同时列入其他全氧 HTSC 的相应数据,包括:孪晶和去孪晶的 Y-123 (T_c 均为 93K), Hg-1201 (T_c 85 K), Hg-1212 (T_c 128 K), Hg-1223 (T_c 135 K), Bi-2212 (T_c 85 K), 和 Cu-1234 (T_c 117 K)

代表新材料的发展方向之一,为审视高温超导机理,合成新的高温超导体建立了一个全新的视野。开展面向更高 T_c 和优异物理性能的多层卤氧 HTSC 的基础与应用研究将是前景诱人。

虽然上述 Cu-系和 Cl-系材料目前主要借助高温高压合成,尚不能与常压各系列的大规模研究相比,但是作为推动高温超导整体研发的一个重要动力,其产生的不可或缺的基础研究价值、引发出潜在的应用前景是不可指日而言的。如 Cu-系的应用成为可能,很可能替代其他大部分体系。而卤族化合物的加入,则可能成为新的材料范畴。已有的研究表明,一定的高压相可以通过适当的热力学过程在常压获得。人造金刚石即是一很好的例证。超薄膜生长可产生与高压合成类比的热力学条件,高压合成的超导相可望用超薄膜生长制备,而且确有报导。高温超导的一个重要应用领域是微电子技术,薄膜是其载体。高压合成与常压制备的有机结合将是研究新型功能材料物理的一个强有力的手段。

表2 几种典型的高温超导体群及 Cu-系和 Cl-系的超导临界转变温度 (T_c) 及化学组成

HTSC	T_c (K)	超导相 ¹⁾	化学组成
La-214	40		La-Ba/Sr/Ca-O
YBCO-1237	90		Y/Re ²⁾ -Ba-Cu-O
Bi-22(n-1)n	120	Bi-2223	Bi-Sr-Ca-Cu-O
Hg-12(n-1)n	130	hg-1223	Hg-Ba-Ca-Cu-O
Cu-12(n-1)n	117	Cu-1234	Ba-Ca-Cu-O
"02(n-1)n"-Cl	80	"0212"-Cl	(Sr,Ca)-Cu-O-Cl

1) (目前可以获得的)通常的 T_c 及相应的超导相

2) Re: 稀土元素

致谢:作者对其同事的合作与贡献深表谢意。感谢国家自然科学基金委员会杰出青年基金的资助,感谢赵忠贤先生,及有关各方对本工作的关注和支持。

参 考 文 献

- [1] Yamauchi H, Tamura T, Wu X J et al. A missing link is found: A Novel Homologous Series of Superconducting Pb-Based Cuprates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**:L349—351.
- [2] Jin C-Q, Adachi S, Wu X-J, Yamauchi H et al. 117 K superconductivity in The Ba-Ca-Cu-O system, *Physica C*, 1994, **223**: 238—242; A new homologous series of compounds Cu-12(n-1)n: P, *Advances in Superconductivity-VII*, Yamafuji K and Morishita T (Eds.). Springer-Verlag Tokyo, 1995, 249—254.
- [3] Jin C-Q, Wu X-J, Laffez P et al. *Nature*, 1995, **375**: 301—303; and A New Approach to Hole-doping into Halo-oxocuprates, Apical Oxygen Doping, *Advances in Superconductivity-VIII*, H. Hayakawa and Y. Enomoto (Eds.). Springer-Verlag Tokyo, 1996, 351—354.
- [4] Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, & Roth R S, "The parent structure of the layered high-temperature superconductors", *Nature*, 1998, **334**:231—233.
- [5] Bean C P. Magnetization of High Field Superconductor, *Rev. Mod. Phys.*, 1964, **36**:31.
- [6] Bednorz J Z, Müller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Z Phys. B*, 1986, **64**:189.
- [7] Al-Mamouri M, Edwards P P, Greaves C & Slaski M, Synthesis and superconducting properties of the strontium copper oxy-fluoride $Sr_2CuO_2F_{2+\delta}$. *Nature*, 1994, **369**:382.
- [8] Hiroi Z, Kobayashi N & Takano M. Probable hole-doped superconductivity without apical oxygens in $(Ca,Na)_2CuO_2Cl_2$. *Nature*, 1994, **371**: 139.
- [9] Tinkham Michael, *Introduction to Superconductivity*, 2nd edition. McGraw-Hill, Inc, 1996.

NOVEL SUPERCONDUCTING HOMOLOGOUS SERIES OF COMPOUNDS:

Cu-12(n-1)n, "02(n-1)n"-Cl

Jin Changqing

(Center for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, CAS, Beijing 100080)

Abstract Two novel high T_c superconducting homologous series $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, i. e. Cu-12(n-1)n, and

(Sr, Ca)_{n+1}Cu_nO_{2n}(Cl, O)₂, i. e. “02(n-1)n”-Cl will be introduced. The superconductors were obtained with the aid of high pressure synthesis. Bulk superconducting transition has been achieved in Cu-1234 with critical transition temperature (T_c) 117 K, and in “0212”-Cl with T_c 80 K. It is notable that Cu-1234 shows substantial enhanced superconducting properties at high temperature region due to the structure similarity of Cu-12(n-1)n to YBCo-123. This makes Cu-12(n-1)n the potent candidates for potential application as well as for mechanism studies regarding the fact that Cu-12(n-1)n consists of only alkaline earth and copper oxides. To induce superconductivity into “0212”-Cl, a novel carrier doping mechanism “apical oxygen doping” was established through heterovalence anion substitution. The oxyhalide superconductors proved to be valid running at a comparable level to those of oxide high T_c superconductors. The results highlight the prospects of searching for new high T_c oxyhalide superconductors for either fundamentals or applications.

Key words high T_c superconducting cuprates (HTSC), novel homologous series, high pressure synthesis, Cu-12(n-1)n, “02(n-1)n”-Cl

·资料·信息·

《中国空间天气战略计划》的编研工作启动

为了制订“我国空间天气战略计划”,由国家自然科学基金委员会牵头,信息产业部第二十二研究所、中国科学院北京天文台、中国科学院空间科学中心等15个有关单位代表参加的“中国空间天气战略计划”编研工作于1999年2月10日正式启动。在空间天气领域制订国家战略计划,在我国尚属首次。

拟订我国空间天气战略计划的目的是,在我国对空间天气研究的现有基础上,进一步提高我国对空间天气的监测、研究与预测能力,力争在2015年左右实现与国际接轨;加强宏观调控,合理利用相应资源,把各部门分散的力量集中起来,在空间天气领域,建立一个高效的、综合的、部门间协调一致的工作程序、研究体系和技术体系,为国家提供实时、精确和可靠的空间环境和预报,为解决国家发展高科技所面临的空間环境问题作出贡献。

对空间天气的研究,是近年来国际上发展起来的跨世纪的新学科。它主要研究和预报空间灾害性天气变化规律,避免或减轻空间灾害性天气可能给空间的地面技术系统以及人类健康带来的巨大严重威胁。它涉及体现国家利益的卫星、电力、通信导航、物探和辐射等重要高科技领域。加强对空间天气的研究,既是人类高科技发展的内在要求,也是各

国增强综合国力的迫切需要。美国分别在1995年和1997年制订了“美国国家空间天气战略计划”和“美国国家空间天气执行计划”。一些西方发达国家也都制订有相应的“国家空间天气计划”。

我国对空间天气的研究已有一定的基础,但仍处在起步阶段。如国家自然科学基金“九五”重大项目“日地空间灾害性扰动及对人类活动的影响”,即将启动的国家重大科学工程“子午工程”等均属这类研究。为制订我国自己的“空间天气战略计划”,国家自然科学基金委员会于1997年5月和1998年8月召开了2次由国家相关部委参加的全国空间天气学研讨会,议定展开编研工作,拟按航天、军事、信息、科研和经济5个领域进行调研,写出调研报告并加以综合与编写。通过调研,明确我国在2015年前,特别是在“十五”期间,该“战略计划”应做什么和怎么做,国家应在该领域办哪几件涉及全局的大事,有关部门的分工配合等。以争取所制订的“战略计划”既能体现国际发展态势,又能从中国国情出发,有前瞻性和指导性。

(地球科学部 于晟 宣传处 沈林福 供稿)